ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

87. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

SIEBENUNDACHTZIGSTER BAND

Mit 281 Textfiguren

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1934

Unveränderter Nachdruck 1969
Springer-Verlag, Berlin / Heidelberg / New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 13. Dezember 1933.

Seite

J. Leland Myer, Sondenmessungen am Lichtbogen in Luft bei atmosphärischem Druck. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 22. August 1933) 1

H. Beutler, Über Absorptionsspektren aus der Anregung innerer Elektronen. III. Das Cadmiumspektrum zwischen 1100 und 600 Å aus der Anregung der $(4d)^{10}$-Schale (Cd I b). (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Oktober 1933) 19

S. Prileżaev, Zur Bestimmung der Planckschen Konstante aus Geschwindigkeitsmessungen an Photoelektronen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Oktober 1933) 28

Gert Rathenau, Untersuchung am Absorptionsspektrum von Wasserdampf und Kohlendioxyd im Gebiet unter 2000 Å. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Oktober 1933) 32

Paul Gombás, Über die diamagnetische Suszeptibilität der Atome. (Eingegangen am 27. Oktober 1933) 57

Karl Fredenhagen, Über das Zustandekommen des osmotischen Druckes und seine theoretische Berechnung. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Oktober 1933) 62

R. Hilsch und **R. W. Pohl,** Zur Elektronenleitung in Alkalihalogenidkristallen. 1. Teil. Stationäre Ströme. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Oktober 1933) 78

Chr. Füchtbauer und **F. Gössler,** Verschiebung und unsymmetrische Verbreiterung von Absorptionslinien durch Fremdgase. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Oktober 1933) 89

Theodor Sexl, Zur Theorie der Atomzertrümmerung. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 1. November 1933) 105

Th. Helting, Untersuchungen über die durch harte γ-Strahlung hervorgerufene Sekundärstrahlung. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 2. November 1933) 127

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 23. Dezember 1933.

Seite

W. Fucks, Gasentladung mit Diffusion und Querkraft. Mindestquerschnitt und Mindeststromstärke der Entladung. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Oktober 1933) 139

H. Ludloff und **G. Reymann,** Über die Energieverteilung eines Flächengitters, dessen Atome einen Elektronen-Bahnimpuls besitzen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 27. Oktober 1933) 154

H. Beutler und **K. Guggenheimer,** Über Absorptionsspektren aus der Anregung innerer Elektronen. IV. Das Zn-Spektrum zwischen 1150 und 700 Å aus der Anregung der $(3d)^{10}$-Schale (Zn I^b). Anhang: Vergleich der Terme und ihrer Werte in Hg I^b, Cd I^b und Zn I^b. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Oktober 1933) 176

H. Beutler und **K. Guggenheimer,** Über Absorptionsspektren aus der Anregung innerer Elektronen. V. Das Dublett im Kalium-Dampf bei 660 Å aus der Anregung der $(3p)^6$-Schale. (K I^b-Resonanz-Linien.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 29. Oktober 1933) 188

Albert Roth, Ultrarote Absorption von organischen Substanzen. III. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 1. November 1933) 192

W. Meissner und **H. Westerhoff,** Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. XXIII. Supraleitfähigkeit von Vanadium. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 1. November 1933) 206

S. Tolansky, Feinstruktur im Spektrum von Arsen II. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 1. November 1933) 210

Bengt Edlén und **Jonas Söderqvist,** Neue Berechnung des Termsystems von Si IV. (Eingegangen am 5. November 1933) 217

W. Ch. van Geel und **H. Emmens,** Über die Gleichrichterwirkung. (Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland). Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 4. November 1933) . . 220

Alexander Smakula, Über die Solarisation der photographischen Platten. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 6. November 1933) 231

Helmut Katz, Magnetische Untersuchungen an organischen Radikalen. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg, Institute für Physik und Chemie.) (Eingegangen am 6. November 1933) 238

M. Kulp, Zur Deutung der Verbreiterungseffekte an Spektrallinien durch Fremdgaszusatz. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Rostock). Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. November 1933) 245

Md. Sharf Alam, Das Auftreten eines negativen Minimums in der Widerstands-Hysteresis-Schleife des Nickels in longitudinalen magnetischen Feldern. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 21. Oktober 1933) 255

M. M. Tschetwerikowa, Die Glimmentladung und ihr Übergang in Bogenentladung im Quecksilber-Hochspannungsgleichrichter. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 1. November 1933) 258

Seite

Horst Teichmann, Bemerkungen zu Einwänden gegen meine Theorie des Kristallphotoeffektes. Mit 6 Abbildungen. (Eingeg. am 31. Oktober 1933) 264

E. Justi, Über neuere Verfahren zur Erzeugung tiefer Temperaturen. (Eingegangen am 5. Dezember 1933) 273

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 15. Januar 1934.

R. Hellmann, Über die Verbreiterung der positiven Raumsäule. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Oktober 1933) 277

Erik Carlsson Ingelstam, Quadrupolübergänge und andere neue schwache Linien in den *K*-Spektren der Elemente 48 Cd und 50 Sn. III. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 8. November 1933) 283

Manne Siegbahn und **T. Magnusson,** Zur Spektroskopie der ultraweichen Röntgenstrahlung. II. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Nov. 1933) 291

E. Miescher und **M. Wehrli,** Bemerkung zur Arbeit von A. Petrikaln und J. Hochberg: Die Molekularspektra einiger Indium- und Gallium-Halogenide. (Eingegangen am 15. November 1933) 310

A. Petrikaln und **J. Hochberg,** Antwort auf die Bemerkung von E. Miescher und M. Wehrli zur Arbeit: Die Molekularspektra einiger Indium- und Gallium-Halogenide. (Eingegangen am 2. Dezember 1933) 311

Arnold Guntsch, Über das Bandenspektrum des Magnesiumhydrids. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 18. November 1933) 312

Siegfried Franck, Funkenentladungen in Luft-Staubgemischen. Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 20. November 1933) 323

S. Mrozowski, Über die Struktur des Bandenspektrums des Quecksilberdampfes. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 23. November 1933) . . 340

R. Döpel, Über die Lichterregung im Wasserstoff-Kanalstrahl. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 23. November 1933) 356

E. Madelung, Operatoren und Mittelwertsbildungen in der Wellenmechanik. (Eingegangen am 5. Dezember 1933) 361

P. M. Davidson, Bemerkungen zur Quantenmechanik des anharmonischen Oscillators. (Eingegangen am 10. November 1933) 364

Herbert Jehle, Zur allgemeinen relativistischen Quantenmechanik. I. Geodätische Linie und Quantenmechanik. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. Nov. 1933) 370

A. Recknagel, Berechnung der Elektronenterme der Stickstoffmolekel. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 21. November 1933) 375

G. Barth, Über ein neuartiges Röhrengalvanometer. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 25. November 1933) 399

Walther Gerlach, Bemerkung zu dem „bunten Wasserstoff" der Herren A. Güntherschulze und Hans Betz. (Eingegangen am 9. Nov. 1933) 409

Johannes Zirkler, Über die Verteilung des radio-aktiven Thalliumisotopes Th C'' in Thalliumsalzlösungen. (Vorläufige Mitteilung.) (Eingegangen am 28. November 1933) 410

Berichtigung zu der Arbeit: „Die Größenbestimmung von Ultramikronen mit dem Interferenzmikroskop" von Arthur Klimmeck 410

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 26. Januar 1934.

Seite

H. Klarmann, Die künstliche Umwandlung des Magnesiums durch Polonium-α-Teilchen. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Dezember 1933) . . 411

H. Broili und **H. Klessig,** Das photographische Schwärzungsgesetz bei ultraweicher Röntgenstrahlung. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Dezember 1933) 425

E. Madelung und **S. Flügge,** Eine neue Deutung der Wellenmechanik. (Eingegangen am 5. Dezember 1933) 432

E. Hiedemann und **H. R. Asbach,** Einige optische Versuche über die Reflexion von Ultraschallwellen. Mit 6 Abbildungen. (Eingegang. am 5. Dezember 1933) 442

R. Landwehr, Gitter als Hilfsmittel der photographischen Spektralphotometrie. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Dezember 1933) 447

Hans Kopfermann und **Eva Rindal,** Über die Kernmomente des Xenons. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Dezember 1933) 460

W. Braunbek, Die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in einem Supraleiter. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Dezember 1933) 470

L. Meitner und **K. Philipp,** Weitere Versuche mit Neutronen. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, physikalisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. Dezember 1933) . . . 484

Mizuho Satô, Zusammenhang zwischen der H-Funktion und der Entropie nach der Fermischen Statistik. (Eingegangen am 11. November 1933) . . . 498

P. N. Ghosh und **A. C. Datta,** Das Bandenspektrum des Phosphornitrids. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 27. November 1933) 500

P. Jordan, Über die Multiplikation quantenmechanischer Größen. II. (Eingegangen am 30. November 1933) 505

A. Jagersberger, Zur Elektrizitätsleitung in dünnen Metallschichten. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Dezember 1933) 513

Erich Kretschmann, Beitrag zur Kritik der Blochschen Theorie der Elektrizitätsleitung. (Eingegangen am 6. Dezember 1933) 518

George Jaffé, Zur Theorie des Wasserstoffmoleküions. (Eingegangen am 11. Dezember 1933) 535

H. C. Burger und **P. H. van Cittert,** Bemerkung zu der Arbeit von L. Farkas und S. Levy: „Messung der Intensitätsverteilung und Breite von prädissoziierenden Linien des AlH-Moleküls". (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Reichs-Universität, Utrecht.) (Eingegangen am 15. Dezember 1933) 545

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 3. Februar 1934.

R. Becker, Über die Magnetostriktion von ferromagnetischen Ellipsoiden. I. Theorie. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Dezember 1933) . . 547

Max Kornetzki, Über die Magnetostriktion von ferromagnetischen Ellipsoiden. II. Messungen an Eisen und Kobalt. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Dezember 1933) 560

Seite

E. Ruska, Über Fortschritte im Bau und in der Leistung des magnetischen Elektronenmikroskops. (Aus dem Hochspannungsinstitut Neubabelsberg der Technischen Hochschule Berlin.) Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Dezember 1933) 580

Ernst Walling. Überprüfung der Halbwertszeit von Ra D. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, chemisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.) Eingegangen am 15. Dezember 1933) 603

Ebbe Rasmussen, Das Bogenspektrum des Radiums. (Eingegangen am 16. Dezember 1933) 607

R. Gräfin zu Dohna, Untersuchungen im Schumann-Gebiet. III. Über die Spektren von Eisen, Kobalt und Nickel im Wellenlängenbereich 2000 bis 1670 Å. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 6. Dezember 1933) 616

Kan Chang Wang, Über die β-Spektren von Th B + C + C''. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, physikalisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Dezember 1933) . . 633

N. Vermes, Über die Verstärkung von kleinen Wechselspannungen durch Elektronenröhren. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Dezember 1933) 647

E. J. M. Honigmann, Spezifische Wärmen des realen Gases. (Eingegangen am 15. Dezember 1933) 659

Mizuho Satô, Über die gequantelte Brownsche Bewegung. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. November 1933) 669

Walter Glaser und **Kurt Sitte,** Elementare Unschärfen, Grenze des periodischen Systems und Massenverhältnis von Elektron und Proton. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. Dezember 1933) 674

Berichtigung 686

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 19. Februar 1934.

O. Stierstadt, Kristallstruktur und elektrische Eigenschaften. IV. Die Leitfähigkeitsflächen des Wismutkristalls (1. Teil). Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Dezember 1933) 687

A. Gemant, Zur Theorie der Schallisolation von Wänden. (Mitteilung aus dem Heinrich Hertz-Institut für Schwingungsforschung.) (Eingegangen am 9. Dezember 1933) 700

G. Michel, Wechselspannungsmessungen mit dem Duantenelektrometer. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Dezember 1933) 706

Aloys Herrmann, Das Verhalten des Duantenelektrometers gegenüber Wechselspannungen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Januar 1934) . . 718

Gregor Wentzel, Über die Eigenkräfte der Elementarteilchen. III. (Eingegangen am 18. Dezember 1933) 726

Ch. Bachem, E. Hiedemann und **H. R. Asbach,** Die Sichtbarmachung stehender Ultraschallwellen in Flüssigkeiten und eine neue Methode zur Bestimmung der Ultraschallgeschwindigkeit. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Dezember 1933) 734

Seite

Ch. Bachem, Die Sichtbarmachung fortschreitender Ultraschallwellen in Flüssigkeiten mittels eines Hochfrequenzstroboskops und eine neue Methode zur Bestimmung der Ultraschallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten. (Eingegangen am 24. Dezember 1933) 738

K. Sommermeyer, Über Sondenmessungen in der positiven Edelgassäule. (Eingegangen am 27. Dezember 1933) 741

H. F. Hertlein, Über den Ramaneffekt in Nitrobenzol. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Dezember 1933) 744

E. Orowan, Die Dämpfungsfähigkeit von Glimmer als empfindliche Eigenschaft. (Eingegangen am 28. Dezember 1933) 749

W. Kast und **P. J. Bouma,** Anisotrope Flüssigkeiten („Flüssige Kristalle") im elektrischen Felde. III. (Messungen des dielektrischen Verlustes von kr. fl. p-Azoxyanisol.) Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Dezember 1933) 753

W. Kast und **L. S. Ornstein,** Registrierungen der Lichtdurchlässigkeit der anisotropen Schmelze des p-Azoxyanisols im Magnetfeld. (Ein Beitrag zur Schwarmtheorie der „Flüssigen Kristalle".) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. Dezember 1933) 763

N. Akulov, Zur Theorie der Hall-, Nernst-, Ettingshausen- und Righi-Leduc-Effekte. (Verallgemeinerung des Gesetzes von der ferromagnetischen Anisotropie.) (Eingegangen am 7. Dezember 1933) 768

Wilhelm Büssem und **Friedrich Groß,** Über die Struktur und den Gasgehalt von Nickelschichten, die durch kathodische Zerstäubung hergestellt sind. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Dezember 1933) 778

W. Messerschmidt, Über Schwankungsmessungen der Ultrastrahlung. III. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Dezember 1933) 800

Franz Rother und **Hans Bomke,** Zur Frage der Bestimmung der äußeren Austrittsarbeit W_a. (Eingegangen am 23. Dezember 1933) 806

Reinhold Fürth, Bemerkungen zu einigen Arbeiten von M. Satô über die Brownsche Bewegung in Gasen. (Aus dem Physikalischen Institut der Deutschen Universität in Prag. (Eingegangen am 15. Januar 1934) . . . 810

Franz Simon, Über neuere Verfahren zur Erzeugung tiefer Temperaturen. Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von Herrn Justi. (Eingegangen am 20. Januar 1934) 815

Autorenregister 819

Sondenmessungen am Lichtbogen in Luft bei atmosphärischem Druck.

Von **J. Leland Myer** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 22. August 1933.)

Sondenmessungen am Kupfer- und Eisenlichtbogen in Luft zeigen bei geringer Stromstärke das Vorhandensein eines Kathodenfalles von 16,5 Volt für Eisen und 20,6 Volt für Kupfer. Beide Werte stimmen gut mit der zweiten Ionisierungsspannung dieser beiden Metalle überein. Der Anodenfall und der Spannungsabfall an der Säule des Bogens ändern sich mit der Stromstärke des Bogens und hängen vom Siedepunkt des Anodenmaterials in ähnlicher Weise ab, wie es Nottingham für die Spannung des ganzen Lichtbogens nachgewiesen hat. Lichtbögen zwischen ungleichen Elektroden (Fe, Cu, C, Ni, Zn) zeigen, daß der Kathodenfall außer bei Anwendung von Zinkanoden nicht wesentlich vom Anodenmaterial abhängt. Der Spannungsabfall in der Säule hingegen hängt von dem Material beider Elektroden, im wesentlichen jedoch von der Anode ab; für den Anodenfall selbst ist in hohem Maße das Anodenmaterial bestimmend. An Eisen- und Kupferkathoden ergeben sich durch Anwendung der Poissonschen Gleichung unter der Annahme, daß etwa $^1/_8$ des Bogenstroms an der Kathode aus positiven Ionen besteht, für die räumliche Ausdehnung des Kathodenfalles Dicken von der Größenordnung 10^{-5} cm, so daß an der Kathodenoberfläche eine Feldstärke von etwa 10^6 Volt/cm besteht. Elektrische Feldstärken dieser Größenordnung genügen wahrscheinlich schon, um merkliche Elektronenströme aus Kupfer- und Eisenkathoden herauszuziehen. Ferner werden einige orientierende Versuche beschrieben, welche sich auf die Entstehung eines Lichtbogens bei langsamer Trennung zweier soeben in Kontakt befindlicher Elektroden beziehen.

Einleitung.

Zur Untersuchung der Verhältnisse in der positiven Säule von Gasentladungen, insbesondere zur Messung des Raumpotentials, der Feldstärke, des Kathoden- und Anodenfalls, werden Sondenmessungen schon seit langem angewandt. Langmuir und Mott-Smith[1]) zeigten im Jahre 1924, daß die Ergebnisse früherer Sondenuntersuchungen, bei denen das Potential einer eingebrachten Sonde mit Hilfe nur eines hochohmigen Voltmeters oder eines Elektrometers gemessen werden, nicht brauchbar sind. Das richtige Raumpotential kann nur durch Aufnahme einer vollständigen Stromspannungscharakteristik einer in die Entladung eingebrachten Sonde, die ein definiertes Potential gegen eine der Elektroden der Entladung hat, bestimmt werden.

[1]) I. Langmuir u. H. M. Mott-Smith, Gen. Electr. Review **27**, 449, 538, 616, 762, 810, 1924; Phys. Rev. **28**, 727, 1926.

Auf diese Weise konnten genaue Sondenmessungen an Entladungen bei niederem Druck ausgeführt werden, wobei die Lage der Sonde innerhalb der Entladung kontinuierlich variiert wurde. Diese Methode gleichfalls auf Entladungen unter Atmosphärendruck anzuwenden, bietet deshalb erhebliche Schwierigkeiten, weil die in den Bogen eingebrachten Sonden sich unter dem Einfluß des Ionenbombardements so stark erhitzen, daß sie leicht wegschmelzen oder selbständig Elektronen emittieren. Nottingham[1]) überwand diese Schwierigkeit, indem er die Sonde mit konstanter Geschwindigkeit durch die Bogenentladung hindurch bewegte, wobei der Stromimpuls auf die Sonde durch ein ballistisches Galvanometer gemessen wurde. Doch wurden mit dieser Methode nur wenige Untersuchungen an normalen elektrischen Lichtbögen durchgeführt. Da diese Entladungsform von besonderer Bedeutung und in ihren Einzelheiten noch durchaus ungeklärt ist, schien es interessant, diese näher zu untersuchen.

Ziel der Arbeit.

Das Ziel der Arbeit war die allgemeine Untersuchung des Lichtbogens zwischen Eisen- und Kupferelektroden in Luft bei geringer Stromstärke, wobei folgende Punkte wesentlich waren:

1. Messung des Raumpotentials nach der Nottinghamschen Sondenmethode, Bestimmung des Anoden- und Kathodenfalls sowie der Potentialverteilung längs der Säule für verschiedene Stromstärken des Lichtbogens.

2. Bestimmung der Elektronentemperatur und ihre Abhängigkeit von der Lage der Sonde und der Stromdichte in der Säule des Bogens.

3. Anwendung der Nottinghamschen Gleichung

$$V = A + B/I^n$$

auf die Messungen des Raumpotentials; allgemeiner Einfluß der Anode unter Benutzung verschiedenen Anodenmaterials.

4. Untersuchung der Verhältnisse an der Kathode, Emission, räumliche Ausdehnung des Kathodenfalls, Energiebilanz.

Experimentelle Anordnung.

Es wurden zylindrische Elektroden von 12 mm Durchmesser mit leicht abgerundeten Enden verwendet. Der Bogen wurde immer in vertikaler Lage gebrannt, wobei die Anode oben war. Vor der Zündung wurden jedesmal beide Elektroden gut von Oxydschichten gereinigt.

Alle Messungen wurden bei konstanter Bogenlänge von 5 mm durchgeführt. Die Stromstärke betrug zwischen 1,5 und 5,0 Ampere. Um hohe

[1]) W. B. Nottingham, Journ. Frankl. Inst. **206**, 43, 1928.

elektrische Stabilität des Bogens zu gewährleisten, lagen im Bogenkreis ein hoher Widerstand und eine Selbstinduktionsspule.

Die Sonde bestand aus einem Platindraht von 0,3 mm Durchmesser, der durch mechanische Hilfsmittel mit konstanter Geschwindigkeit durch den Bogen hindurch bewegt wurde. Von jeder Sondenmessung wurde sehr sorgfältig die Bogenlänge und die Stromstärke des Bogens kontrolliert und darauf geachtet, daß der Bogen gleichmäßig brannte.

Experimentelle Ergebnisse.

Fig. 1a zeigt eine typische Stromspannungscharakteristik einer Sonde, die auf die oben beschriebene Weise erhalten wurde. Bringt man die Daten der Fig. 1a auf semilogarithmischen Maßstab, so zeigt sich, daß die Punkte

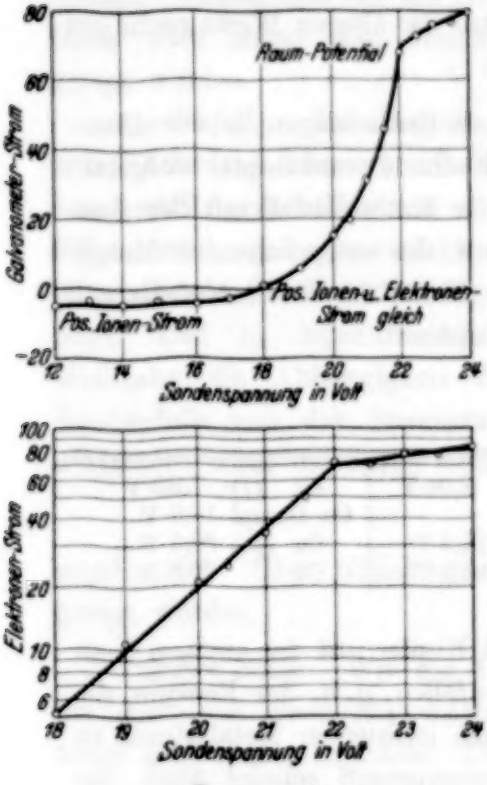


Fig. 1a und b.

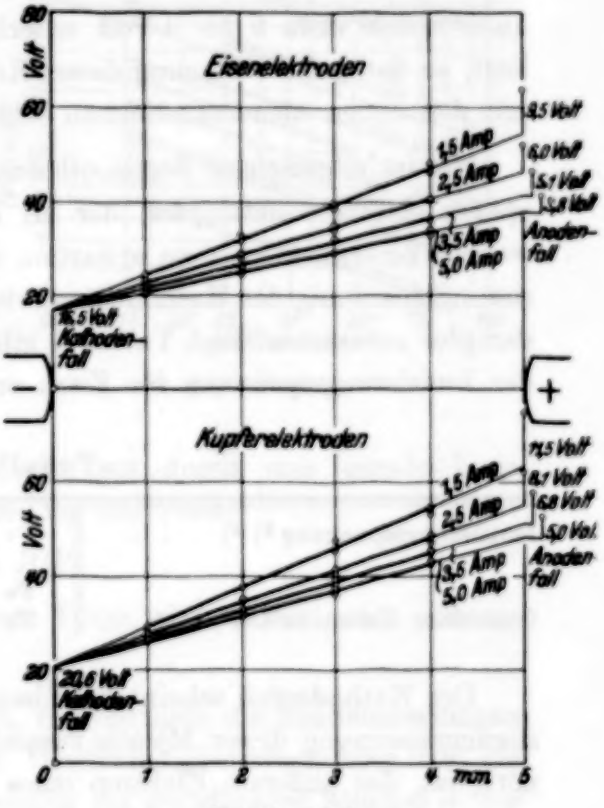


Fig. 2a und b.

mit hinreichender Genauigkeit auf einer geraden Linie liegen, die die Gültigkeit der Boltzmannschen Gleichung und somit das Vorhandensein einer Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen in der Säule anzeigt.

Fig. 2 gibt eine große Anzahl von Bestimmungen des Raumpotentials durch Sondenmessungen an Eisen- und Kupferlichtbögen. Man sieht, daß

bei konstantem Bogenstrom die Potentialverteilung von 1 mm bis zu 4 mm Kathodenabstand linear ist. Es ist anzunehmen, daß dieser lineare Spannungsverlauf sich beiderseits bis in die Gegend des Spannungsabfalls an den Elektroden erstreckt.

Kathodenfall. Unter dieser Voraussetzung zeigen die Daten der Fig. 2 das Vorhandensein eines konstanten Kathodenfalls von 16,5 Volt für den Eisenbogen in Luft und von 20,6 Volt für den Kupferbogen in Luft. Beide Werte sind einige Volt höher als die bei früheren Versuchen erhaltenen Werte, nämlich 13,9 Volt für Eisen in Luft[1]) und 16 Volt für Kupfer in Luft[2]). Diese früheren Werte waren mit stromlosen Sonden erhalten worden, so daß sie kaum genau mit den hier gegebenen Werten übereinstimmen können. Doch zeigt der Vergleich mit Fig. 1, daß das Potential der stromlosen Sonde etwa 3 bis 4 Volt unterhalb des wirklichen Raumpotentials liegt, so daß bei Anbringung dieser Korrektur die älteren Werte recht gut mit den neuen übereinzustimmen scheinen.

Da im allgemeinen Bogenentladungen als Entladungen in der Atmosphäre eines Metalldampfes, der an der Kathode verdampft, aufgefaßt werden können, kann man erwarten, daß der Kathodenfall mit der Ionisierungsspannung des Kathodenmaterials, bzw. des entsprechenden Metalldampfes zusammenfällt. Tabelle 1 gibt die Größe des Kathodenfalls und der Ionisierungsspannung für Eisen und Kupfer.

Tabelle 1.

Ionisierungsspannung[3]) [4])	Fe (I) 8,06 V	Cu (I) 7,69 V Cu Dampf 10,9 V
	Fe (II) 16,3 V	Cu (II) 20,3 V
Gemessene Kathodenfälle	Fe 16,5 V	Cu 20,6 V

Der Kathodenfall scheint für Eisen und Kupfer mit der zweiten Ionisierungsspannung dieser Metalle zusammenzufallen, d. h. der Energie, die nötig ist, das äußerste Elektron eines einfach ionisierten Metallatoms zu entfernen. Mit einem derartigen Ionisierungsprozeß scheint auch das Auftreten des Funkenspektrums in unmittelbarer Nähe der Kathode eines Kupferbogens zusammenzuhängen, worüber Hagenbach[5]) berichtet. Das Auftreten des Eisen-Funkenspektrums an der Kathode eines Eisenbogens

[1]) C. D. Child, Phys. Rev. **32**, 492, 1911. — [2]) V. L. Chrisler, Astrophys. Journ. **54**, 273, 1921. — [3]) Handb. d. Exp.-Phys. **22**, 256, 1929. — [4]) H. B. Wahlin, Phys. Rev. **32**, 277, 1928. — [5]) A. Hagenbach, Phys. ZS. **12**, 1015, 1911.

ist hingegen niemals beobachtet worden, doch könnte die Mannigfaltigkeit der Linien im Eisenbogen leicht einen derartigen Effekt verdecken.

Es ist kaum anzunehmen, daß die gute Übereinstimmung zwischen Kathodenfall im Eisen- und Kupferbogen und der zweiten Ionisierungsspannung dieser Metalle auf Zufall beruht, vielmehr ist es durchaus möglich, daß die Stöße doppelt geladener positiver Metallionen eine besondere Rolle im Mechanismus des Kathodenfalls spielen. Über die allgemeinen Verhältnisse an der Kathode wird unten noch Näheres gesagt werden.

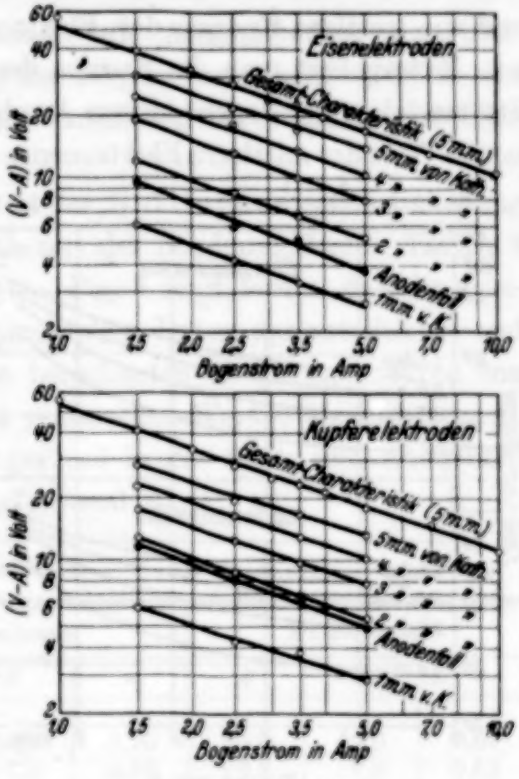


Fig. 3a und b.

Anodenfall. Im Gegensatz zum Kathodenfall ändert sich der Anodenfall beträchtlich mit dem Bogenstrom, und zwar sinkt er mit steigender Stromstärke. Fig. 3 zeigt, daß in logarithmischem Maßstabe die Abhängigkeit des Anodenfalls von der Stromstärke recht gut durch eine gerade Linie dargestellt wird, die durch eine Gleichung der Form

$$V = B/I^n$$

gegeben ist. Über Gleichungen dieser Form wird weiter unten näheres gesagt werden.

Positive Säule. Wie Fig. 1 zeigt, rechtfertigen die Sondenmessungen die Annahme einer Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung für die freien Elektronen der Säule. Die Neigung des geradlinigen Stückes in der semilogarithmischen Darstellung der Sondenmessungen gestattet bekanntlich die Berechnung der Energie der Maxwell-Verteilung und damit der ihr äquivalenten Elektronentemperatur. Fig. 4 gibt graphisch die Resultate dieser Berechnung.

Überall in der Säule nimmt die Elektronenenergie mit steigender Stromstärke des Bogens ab. Die negative Strom-Spannungscharakteristik des Bogens läßt ein derartiges Verhalten erwarten, d. h. bei höherer Strom-

stärke nimmt das elektrische Feld in Richtung der Säule und damit der Energieaufwand der Säule pro Ampere des Bogenstroms ab.

Bei konstantem Bogenstrom ist die Feldstärke längs der Säule konstant, und die mittlere Energie der Elektronen nimmt in Richtung zur Anode zu. Extrapoliert man die Kurven der Elektronenenergie für verschiedene Stromstärken des Bogens bis zur Anode, so scheinen diese zu einem gemeinsamen Wert der mittleren Elektronenenergie (Elektronentemperatur) zu konvergieren. Dies scheint darauf hinzudeuten, daß in der Nähe der Anode eine stabile Elektronentemperatur herrscht. Doch ist die Zulässigkeit derartiger Schlüsse durchaus fraglich, da experimentell die Sonde ja immer durch den ganzen Querschnitt des Bogens hindurchbewegt wird und daher nur Mittelwerte über einen Querschnitt der Säule zu messen gestattet.

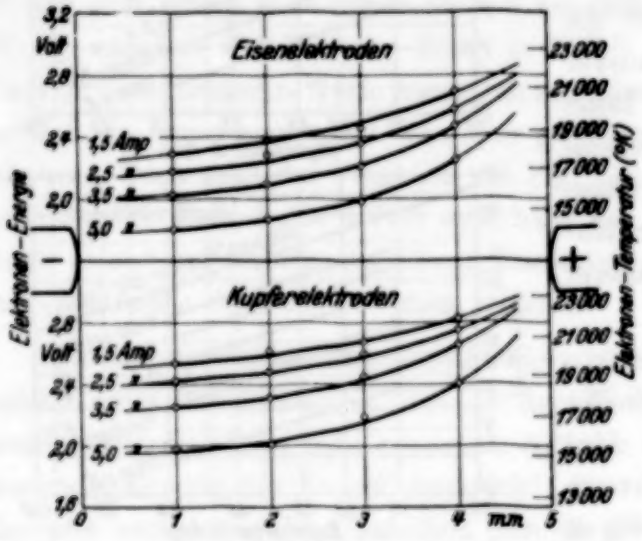


Fig. 4a und b.

Einfluß des Anodenmaterials. Für die gesamte Charakteristik des normalen Bogens konnte Nottingham[1]) die Gültigkeit einer allgemeinen Form

$$V = A + B/I^n \qquad (1)$$

nachweisen. In dieser Gleichung bedeutet V die gesamte Spannung zwischen den Elektroden, A und B sind Konstanten, die vom Elektrodenmaterial sowie von der Länge des Bogens, der Natur und dem Druck der Gasatmosphäre, in der der Bogen brennt, abhängen. I ist der gesamte Bogenstrom und der Exponent n ist eine Konstante, die von der Siede- oder Sublimationstemperatur der Anode abhängt und durch die Gleichung

$$n = 2{,}62 \cdot 10^{-4}\, T \qquad (2)$$

gegeben ist.

Diese Abhängigkeit der gesamten Bogencharakteristik vom Anodenmaterial ist niemals gedeutet worden. Es scheint, als ob Siede- oder Subli-

[1]) W. B. Nottingham, Journ. Amer. Inst. Electr. Eng. **42**, 12, 1923; Phys. Rev. **28**, 764, 1926.

mationsvorgänge an der Anode irgendwie zur Stabilisierung einer Temperatur in der Nähe der Anode dienen und dadurch auch die anderen Teile der Entladung beeinflussen.

Während Nottingham und andere die Anwendbarkeit der Gleichung (1) auf die gesamte Spannung des Bogens untersuchten, ist es von Interesse, die Spannungsverteilung der Entladung im einzelnen mit Hilfe der Sondenmessungen zu verfolgen.

Fig. 3 gibt graphisch die Gültigkeit der Nottinghamschen Gleichung für die Messungen der Raumpotentiale mit der Sondenmethode. Tabelle 2 gibt die Konstanten der Gleichung (1). Fig. 3 zeigt ferner, daß die Gleichung (1) recht gut durch die experimentellen Daten darzustellen ist und daß die aus den Mittelwerten von n berechneten Siedetemperaturen von Kupfer und Eisen gut mit den direkt gemessenen Werten übereinstimmen. Hieraus folgt, daß für den Spannungsabfall in der Säule und Anodenfall die Nottinghamsche Gleichung maßgebend ist.

Tabelle 2.

Entladungsteil	Eisenbogen			Kupferbogen		
	A	B	n	A	B	n
Gesamtspannung	24,2	52,4	0,70	35,0	52,0	0,67
1 mm von Kathode . . .	18,0	7,8	0,66	23,3	7,8	0,62
2 mm von Kathode . . .	19,5	16,0	0,67	25,0	15,9	0,64
3 mm von Kathode . . .	21,1	23,7	0,69	29,0	23,2	0,68
4 mm von Kathode . . .	22,7	32,4	0,71	32,1	29,8	0,67
5 mm von Kathode . . .	24,2	39,5	0,68	35,0	36,3	0,63
Anodenfall	0	11,7	0,73	0	15,4	0,69
Durchschnittswert von n .			0,69			0,65

Um den allgemeinen Einfluß der Anode zu untersuchen, war es nötig, Bögen mit verschiedenem Anoden- und Kathodenmaterial zu verwenden. Um die gesamte Strom-Spannungscharakteristik der Sonde auf einmal messen zu können, wurde die oben beschriebene Anordnung zur Sondenmessung hier etwas abgeändert. Zu diesem Zwecke wurde, wie Fig. 5a zeigt, zu dem konstanten Sondenpotential ein zusätzliches kleines Wechselpotential von 50 Perioden pro Sekunde auf die Sonde gegeben, so daß der Sondenstrom, während sich die Sonde durch den Bogen bewegte, die gesamte Strom-Spannungscharakteristik der Sonde durchlief. Diese wurde direkt an einem Kathodenstrahloszillographen abgelesen, dessen eines Plattenpaar mit der an der Sonde liegenden Wechselspannung verbunden war, während die Stromablenkung durch zwei koaxiale Spulen auf magnetischem Wege geschah. Die Sonde selbst war U-förmig gebogen, so daß

sie den Effekt zweier Sonden gab, die kurz nacheinander durch den Bogen hindurch bewegt wurden.

Da während des Durchganges der Sonde durch den Bogen die der Gleichspannung überlagerte Wechselspannung mehrere Perioden durchläuft, sieht man auf dem Fluoreszenzschirm der Braunschen Röhre gleichzeitig eine Reihe von Sondencharakteristiken aufleuchten, wie sie etwa in Fig. 5 b dargestellt sind. Da es sich um einen einmaligen Vorgang handelt, reichte die Intensität zum Photographieren der Charakteristiken nicht aus. Es war jedoch ohne Schwierigkeit möglich, die für das Raumpotential charakteristischen Knicke mit dem Auge zu beobachten. Die oberste Kurve gibt die Sondencharakteristiken für diejenigen Augenblicke an, in welchen eine der beiden Sondenteile sich annähernd in der Mitte des Querschnittes der Säule befindet. Sie ist also maßgebend für die Messung des Raumpotentials. Diese Messung geschieht in der Weise, daß die Sondengleichspannung so lange variiert wurde, bis der Knick dieser Kurve sich gerade an dem Punkt befand, welcher dem Nullwert der Wechselspannung entsprach. Durch den auf diese Weise festgestellten Wert der Sondengleichspannung waren dann die Werte des Raumpotentials gegeben.

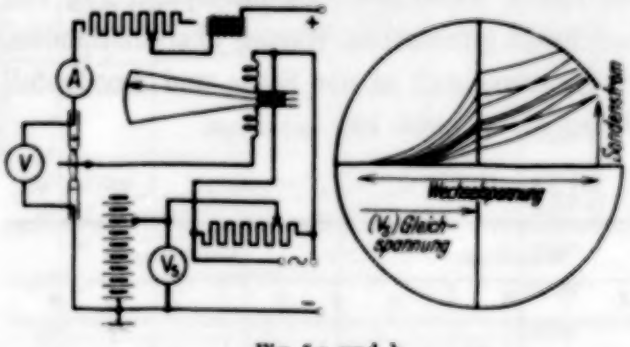


Fig. 5 a und b.

Die Tabellen 3, 4 und 5 zeigen die Ergebnisse der Raumpotentialmessungen an Lichtbögen von 2,5 Ampere Strom und 5 mm Länge zwischen Elektroden aus Fe, Cu, C, Ni, Zn.

Tabelle 3. Kathodenfall (Volt).

Kathodenmaterial	Anodenmaterial				
	Fe	Cu	C	Ni	Zn
Fe	16,3	16,8	—	16,7	11,7
Cu	20,4	20,6	19,8	—	13,2
C	—	5,3	5,8	5,7	6,1
Ni	11,5	—	11,2	11,7	9,3
Zn	—	—	—	—	—

Die Übersicht der Tabelle 3 zeigt, daß der Kathodenfall im wesentlichen konstant und für das Kathodenmaterial charakteristisch ist. Zink scheint

als Anode auch den Kathodenfall zu beeinflussen, indem es in allen Fällen außer bei Kohle den Kathodenfall herabsetzt. Die Zinkanode wird dabei im Bogen sehr stark oxydiert und gibt über die ganze Säule des Lichtbogens ein sehr intensives Licht. Bis zum Rande des Kathodenbrennfleckes selbst zeigt sich dabei ein starker Niederschlag von Zinkoxyd, woraus hervorgeht, daß der Zinkdampf bis an die Gegend des Kathodenfalls herankommt.

Wie oben gesagt, entspricht der Kathodenfall für Kupfer und Eisen dem zweiten Ionisierungspotential dieser Metalle. Dies gilt jedoch nicht für C und Ni als Kathodenmaterial. Der Wert von 5,3 bis 6,1 Volt für Kohle stimmt recht gut mit Nottinghams Wert[1]) von 5 Volt überein, unterscheidet sich aber erheblich von dem Wert von Ayrton[2]) (11,0 Volt) und dem von Hagenbach und Wehrli[3]) (7,1 Volt). Der Wert von 5,3 Volt liegt nicht weit vom Ionisierungspotential des Cyanmoleküls, den Mulliken[4]) zu 4,4 Volt schätzt.

Der Kathodenfall von 11,7 Volt für Nickel stimmt weder mit dem ersten Ionisierungspotential von 7,64 Volt noch mit dem zweiten von 18,2 Volt überein. Mit Zink als Kathode wandert der Bogen sehr stark und ist so instabil, daß keine zuverlässigen Messungen möglich sind.

Tabelle 4. Anodenfall (Volt).

Kathodenmaterial	Anodenmaterial				
	Fe	Cu	C	Ni	Zn
Fe	6,0	7,3	—	8,3	10,8
Cu	6,5	8,1	17,8	—	10,9
C	—	7,8	19,7	8,2	11,3
Ni	6,4	—	13,6	7,8	10,1
Zn	—	—	—	—	—

Tabelle 4 zeigt, daß der Anodenfall in allen Fällen wesentlich vom Anodenmaterial abhängt. Am größten sind die Unterschiede bei Anwendung von Kohleanoden.

In Tabelle 5 ist das Spannungsgefälle an der Säule für verschiedene Elektrodenmaterialien aufgetragen. Beide Elektroden sind dabei von Einfluß, doch scheint die Anode von großer Bedeutung zu sein. Besonders gilt das für den Fall der Anwendung von Kohleanoden, wobei der Spannungsverlauf in der Säule nicht mehr linear ist. Die Messungen der Raumpoten-

[1]) W. B. Nottingham, Journ. Frankl. Inst. **206**, 43, 1928. — [2]) H. Ayrton, The Electric Arc S. 218. — [3]) A. Hagenbach u. M. Wehrli, ZS. f. Phys. **26**, 23, 1924. — [4]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **25**, 291, 1924.

tiale zeigen in diesem Falle das Vorhandensein einer positiven Raumladung in einem Abstande von etwa 2 bis 3 mm von der Anode. Die Spannungsgefälle beiderseits dieses Raumladungsgebietes sind im wesentlichen linear, aber auf beiden Seiten verschieden. Durch ein Kobaltglas gesehen unterscheidet man auch im Leuchten des Bogens zwei verschiedene Zonen, die durch die positive Raumladung getrennt sind.

Tabelle 5. Elektrisches Feld in Bogensäule (Volt/mm).

Kathodenmaterial	Anodenmaterial				
	Fe	Cu	C	Ni	Zn
Fe	5,9	6,8	—	6,2	6,5
Cu	6,8	6,9	8,0*)	—	6,4
C	—	8,7	10,7*)	7,5	6,8
Ni	6,3	—	8,0*)	5,3	6,4
Zn	—	—	—	—	—

*) Durchschnittswerte; Spannungsverlauf nicht linear.

Theorie des Kathodenfalls im Eisen- und Kupferbogen.

Das wesentlichste Moment für die Theorie der Bogenentladung ist die Frage nach der Art des Stromtransportes an der Kathodenoberfläche. Zur Zeit existieren hierüber im wesentlichen drei allgemeine Theorien, die von J. J. Thomson[1]), Slepian[2]) und Langmuir[3]).

J. J. Thomson nimmt an, daß die Glühelektronenemission an dem heißen Kathodenfleck die für den Bogen nötigen Elektronen liefert. Wie Ramberg[4]) zeigte, ist diese Theorie sehr wohl imstande, die beobachteten Stromdichten an C-, Pt- und W-Kathoden zu erklären, doch versagt sie völlig bei Lichtbögen mit Metallen wie Cu, Hg, Ag, und anderen. Ferner zeigt das Auftreten von Bogenentladungen an kalten Cu-, Fe- und Ag-Kathoden, daß die Theorie der Glühelektronenemission auf solche Fälle nicht anwendbar ist.

Slepian nimmt an, daß eine hoch ionisierte Gasschicht in unmittelbarer Nähe des Kathodenfalls als Quelle der Stromträger dient, die in diesem Falle wohl gänzlich aus positiven Ionen bestehen müßten. Doch kann man nicht annehmen, daß dann der Energieaufwand pro Quadratzentimeter genügen könnte, um den sehr hohen Ionisierungsgrad in der Gasschicht unmittelbar vor dem Kathodenfall aufrecht zu erhalten.

[1]) J. J. Thomson, Cond. of Electr. Disch. in Gases, S. 613, 1906. — [2]) J. Slepian, Phys. Rev. **27**, 407, 1926. — [3]) I. Langmuir, Gen. Electr. Rev. **26**, 735, 1923. — [4]) W. Ramberg, Ann. d. Phys. **12**, 319, 1932.

Nach Langmuirs Theorie befindet sich dicht vor der Kathode eine positive Raumladung, die ein so hohes elektrisches Feld erzeugt, daß dieses imstande ist, Elektronen aus der kalten Kathodenoberfläche herauszuziehen. Hierdurch würde sich die Bogenentladung kalter Kathoden erklären. Auch in den Fällen mit heißer Kathode, bei der die Temperatur nicht hoch genug ist, um allein durch Glühelektronenemission den Strom aufrechtzuerhalten, würde das hohe elektrische Feld sehr wesentlich dazu beitragen, die zum Elektronenaustritt nötige Energie aufzubringen (Schottky-Emission).

Ist x der Abstand und V die Potentialdifferenz gegen die Stelle positiver Raumladung in Richtung der Kathodenoberfläche, so wird

$$\frac{\mathrm{d}^2 V}{\mathrm{d}\, x^2} = -4\pi\varrho = -4\pi\left(\frac{I_+}{v_+} - \frac{I_-}{v_-}\right), \tag{3}$$

wo ϱ die Raumladungsdichte, I_+ und I_- den positiven Ionen- und Elektronenstrom, und v_+ und v_- die zugehörigen Geschwindigkeiten der Ionen und Elektronen innerhalb des Kathodenfallgebietes bedeuten. Durch die Beziehung

$$\tfrac{1}{2} M_+ v_+^2 = V e \tag{4}$$

und

$$\tfrac{1}{2} M_- v_-^2 = (V_k - V)\, e, \tag{5}$$

wo M_+ und M_- die Masse der positiven Ionen bzw. Elektronen und V_k die Potentialdifferenz zwischen Kathode und Raumladung bedeuten, können die Werte von v_+ und v_- berechnet und in die Gleichung (3) eingesetzt werden, die dann die Form

$$\frac{\mathrm{d}^2 V}{\mathrm{d}\, x^2} = -4\pi\left[I_+\left(\frac{M_+}{2\,e\,V}\right)^{1/2} - I_-\left(\frac{M_-}{2\,e\,(V_k - V)}\right)^{1/2}\right] \tag{6}$$

enthält. Durch Integration und unter Beachtung der Randbedingung

$$E = \frac{\partial V}{\partial x} = 0 \quad \text{für} \quad x = 0 \tag{7}$$

erhält man so aus (6) die Gleichung

$$E^2 = 8\pi\left[I_+\left(\frac{2\,M_+ V}{e}\right)^{1/2} + I_-\left(\frac{2\,M_-(V_k - V)}{e}\right)^{1/2} - I_-\left(\frac{2\,M - V_k}{e}\right)^{1/2}\right]. \tag{8}$$

Diese läßt sich vereinfachen, wenn man die Ionenmasse M_+ gleich $1845\,W\,M_-$ (W ist Atomgewicht) setzt, und man erhält so aus (8)

$$E^2 = 8\pi\left(\frac{2\,M_-}{e}\right)^{1/2}\left[I_+\,(1845\,W\,V)^{1/2} - I_-\,(V_k^{1/2} - (V_k - V)^{1/2})\right]. \tag{9}$$

Diese Gleichung kann dazu dienen, um die elektrische Feldstärke an der Kathodenoberfläche zu berechnen, indem $V = V_k$ gesetzt wird, und man erhält dann aus (9)

$$E_k^2 = 8\pi\left(\frac{2M_-}{e}\right)^{1/2} V_k^{1/2}\,[I_+ (1845\ W)^{1/2} - I_-]. \qquad (10)$$

Für die Stromdichte an der Oberfläche der Eisenkathode wurde der von Güntherschulze[1]) beobachtete Wert von 7200 Ampere/cm² eingesetzt und so die Kurve der Fig. 6 berechnet, die die Feldstärke an der Kathodenoberfläche als Funktion des Verhältnisses des positiven Ionenstromes zum Gesamtstrom ergibt. Man wird nicht sehr fehlgehen, zur Berechnung der Feldstärke an der Kathode des Kupferbogens denselben Wert für die Stromdichte an den Kathoden einzusetzen, wie dies in Fig. 6 geschehen ist. In bestimmten Fällen hat Slepian[2]) an der Kathode von Kupferbögen Stromdichten bis zu 30000 Ampere/cm² gefunden. Dadurch werden die Feldstärken noch etwa viermal größer sein als die in Fig. 6 gegebenen Werte.

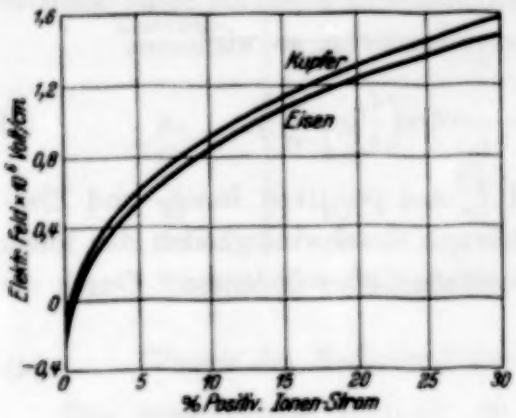


Fig. 6.

Fig. 6 zeigt, daß, wenn $^1/_8$ des Stromes an der Kathode auf dem Stromtransport durch positive Ionen beruht, die Feldstärke an der Kathodenfläche von der Größenordnung 10^6 Volt/cm wird. Dies ist freilich zu wenig, um den Wert der kritischen Feldstärke der Schottkyschen Theorie zu erreichen[3]), der $1{,}2 \cdot 10^8$ Volt/cm beträgt, wenn für die Austrittsarbeit des Eisens 4,2 Volt angenommen wird. Doch zeigen experimentelle Untersuchungen, daß Schottkys Werte wohl zu hoch sein dürften, denn Rother[4]), Hoffmann[5]) und andere erhielten schon geringe Ströme von kalten Kathoden bei Anwendung von Feldern der Größenordnung von 10^6 Volt/cm. Die theoretischen und experimentellen Werte stimmen besser überein, wenn man die Rauhheit und Unregelmäßigkeiten der Oberfläche berücksichtigt. Schottky[6]) berechnet, daß die Feldstärke an solchen

[1]) A. Günther-Schulze, ZS. f. Phys. **11**, 74, 1922. — [2]) J. Slepian, Trans. Amer. Inst. Electr. Eng. **11**, 879, 1927. — [3]) W. Schottky, ZS. f. Phys. **14**, 83, 1923. — [4]) F. Rother, Ann. d. Phys. **81**, 317, 1926. — [5]) G. Hoffmann, ZS. f. Phys. **4**, 363, 1921. — [6]) W. Schottky, ebenda **14**, 63, 1928.

Unregelmäßigkeiten der Oberfläche bis zu zehnmal den mittleren Wert des Feldes überschreiten kann. So ist es möglich, daß Feldstärken von 10^7 Volt/cm an rauhen Oberflächen von Eisen- und Kupferkathoden existieren, wenn wenigstens $^1/_8$ des Stromtransports an der Kathode durch positive Ionen besorgt wird.

Gleichung (9) kann graphisch integriert werden, um eine Beziehung zwischen der Spannung V und dem Abstand x, zwischen der Raumladung und der Kathode, und damit der Dicke des Kathodenfallgebietes zu geben. Fig. 7a gibt die so erhaltene Beziehung für Eisen und zeigt, daß der Kathodenfall sich auf ein Gebiet von nur 10^{-5} cm erstreckt. Da die mittlere freie Weglänge für Elektronen unter Atmosphärendruck etwa 10^{-4} cm beträgt, so darf man annehmen, daß innerhalb des Kathodenfalls praktisch keine Stöße vorkommen und daß es daher berechtigt ist, die Poissonsche Gleichung auf diesen Fall anzuwenden. Fig. 7b gibt die Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke E von der Länge des Kathodenfalls x.

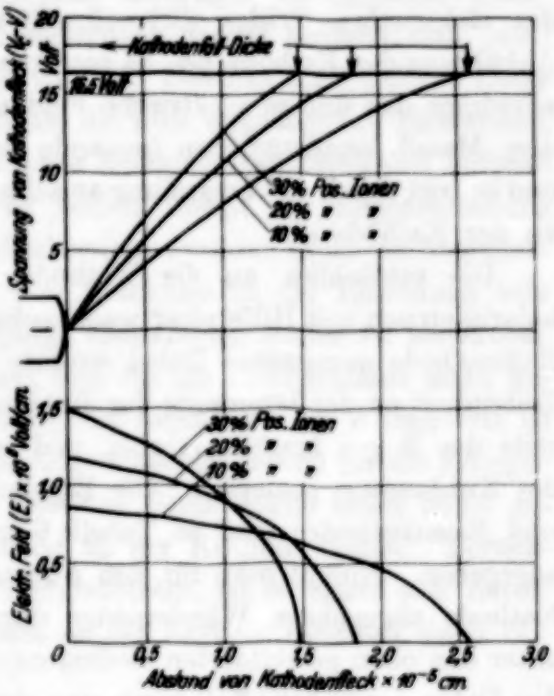


Fig. 7a und b.

Zur Zeit scheint es nur eine einzige Möglichkeit zur Abschätzung des Verhältnisses von positiven und negativen Ladungsträgern an der Kathode zu geben und diese besteht in kalorimetrischer Messung der an die Kathode abgegebenen Wärmemenge. Compton[1]) hat gezeigt, daß die Energiebilanz an der Kathode zu verwickelt ist, um eine genaue Bestimmung des Verhältnisses der Ladungsträger zu ermöglichen. Dennoch könnte eine Untersuchung der energetischen Verhältnisse an Kupfer- und Eisenkathoden eine ungefähre Abschätzung der Größe des positiven Ionenstromes ermöglichen.

Beim Aufprallen positiver Ionen auf die Kathode wird die Energie $V_k + V_i - \Phi_0 + L + K$ frei, wobei V_k der Kathodenfall, V_i die Ioni-

[1]) K. T. Compton, Phys. Rev. **37**, 1077, 1931.

sierungsarbeit, Φ_0 die normale Elektronenaustrittsarbeit, L die Sublimationswärme des neutralisierten Ions und K die kinetische Energie des positiven Ions beim Eintritt in den Kathodenfall darstellt. Die Werte von L und K sind unbekannt, aber wahrscheinlich klein genug, um neben den anderen Energiebeträgen vernachlässigt werden zu können. V_k kann durch Sondenmessungen erhalten werden, Φ_0 ist für Kupfer und Eisen bekannt und V_i kann willkürlich als zweites Ionisierungspotential des Metalls angenommen werden.

Diejenigen Elektronen, die ihre Emission vollständig der Wirkung des elektrischen Feldes (Schwelleneffekt) verdanken, tragen nicht zur Abkühlung der Kathode bei, da hier keine Arbeit aufgewandt wird. Wenn allerdings das äußere elektrische Feld nur die *schnellsten* Elektronen aus dem Metall herauszuziehen imstande ist, so trifft dies freilich nicht zu, und es tritt durch die Verarmung an schnellen Elektronen Energieverbrauch an der Kathode ein.

Die tatsächlich an die Kathode abgegebene Wärmemenge wurde kalorimetrisch mit Hilfe einer wassergekühlten Elektrode nach der Durchflußmethode gemessen. Dabei strömte eine konstante Wassermenge pro Zeiteinheit an der Innenseite der dünnen Kathodenwand, an deren Außenseite der Bogen brannte, vorbei, und es wurde die Temperaturänderung des Kühlwassers gemessen. Die Ergebnisse dieser Messungen an Kupfer- und Eisenkathoden sind in Tabelle 6 in Watt/Ampere des Bogenstroms angegeben. Nimmt man für den Augenblick an, daß die gesamte an die Kathode abgegebene Wärmemenge durch den Aufprall positiver Ionen unter den oben geschilderten Bedingungen erzeugt wird, so kann man aus den Daten der Tabelle 6 dadurch eine *obere* Grenze für den relativen Anteil der positiven Ionen am Stromtransport erhalten.

Tabelle 6.

Bogenstrom Amp.	Kathodenwärme Watt/Amp.	Positiver Ionenstrom %
	Eisenbogen	
1	19,5	70,6
2	17,5	61,2
3	16,0	55,7
4	14,4	50,4
5	13,9	48,6
	Kupferbogen	
1	23,0	62,7
2	20,5	56,1
3	18,5	50,6
4	17,0	46,5
5	15,8	43,2

Es zeigt sich, daß die so gewonnene Abschätzung des positiven Ionenstroms wesentlich zu hoch ausfällt und sogar den theoretischen Höchstwert von 50% überschreitet, der dann vorhanden wäre, wenn jedes den Kathodenfall durchlaufende Elektron gerade ein positives Ion erzeugen würde. Doch ist ein Ionisationsprozeß derartig hoher Ausbeute nicht denkbar, auch wenn man berücksichtigt, daß die Elektronen den Kathodenfall ohne wesentlichen Verlust durch Zusammenstöße durchlaufen.

Doch dürfte die größte Diskrepanz derartiger energetischer Überlegungen mit den kalorimetrischen Messungen darauf beruhen, daß dabei nur geladene Partikel berücksichtigt wurden. Bedenkt man, daß die Dicke des Kathodenfallgebietes kleiner ist als die freie Weglänge der Elektronen, so ist es plausibel, daß ein relativ höherer Energiebetrag durch den Aufprall ungeladener Teilchen aus dem sehr heißen Gebiet der Bogenentladung unmittelbar hinter dem Kathodenfall übertragen werden kann. Insbesondere dürften, da der Dissoziationsgrad von Molekülen in der Entladung sehr groß ist, auch Rekombinationsvorgänge dissoziierter Atome zu Molekülen, die an der Kathode erfolgen können, eine für die Energiebilanz nicht unwesentlich Rolle spielen. Beim Langmuir-Lichtbogen in Wasserstoff ist ja diese Art von Rekombinationsvorgänge ausschlaggebend für die Energiebilanz. Auch die Strahlung der positiven Säule dürfte einen nicht unwesentlichen Posten der Energiebilanz an der Kathode bilden. Berücksichtigt man den Einfluß dieser Energiebeträge, so reduziert sich naturgemäß der Anteil der positiven Ionen an der Energiebilanz auf einen vernünftigen Wert.

Die Langmuirsche Theorie des Lichtbogens konnte demnach durch die vorstehend beschriebenen Versuche zwar nicht eindeutig bewiesen werden, doch kann sie zweifellos in hohem Maße zur Erklärung der an der Kathode stattfindenden Emissionsvorgänge dienen.

Die Entstehung der Bogenentladung.

Bekanntlich kann eine Bogenentladung entweder aus einer Glimmentladung zwischen den Elektroden oder durch Unterbrechung des Stromkreises zwischen stromführenden Elektroden entstehen. Der Übergang von der Glimmentladung zum Lichtbogen bildete den Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, während die Zündung des Bogens durch Trennung der Elektroden bisher nur wenig untersucht wurde. Anschließend soll kurz über einige orientierende Experimente in dieser Richtung vorläufig berichtet werden.

Um eine langsame Trennung der stromführenden Elektroden durchzuführen, wurde der in Fig. 8 skizzierte Ausdehnungsapparat konstruiert. Dieser besteht im wesentlichen aus zwei horizontalen Stücken AA aus elektrisch und thermisch gut isolierendem Material, an deren Enden zwei vertikale Kupferstäbe BB befestigt sind. Jeder dieser Kupferstäbe kann durch eine auf ihm befindliche Widerstandswicklung elektrisch geheizt und dadurch thermisch ausgedehnt werden. Die Ausdehnung der Stäbe BB bewirkt eine langsame Trennung der horizontalen Halter AA, an denen in vertikaler Richtung die Elektroden befestigt sind (vgl. Fig. 8). Die Geschwindigkeit der Ausdehnung und damit die Trennungsgeschwindigkeit der Elektroden voneinander kann leicht durch Regulierung des Heizstromes in den Widerstandswindungen reguliert werden. Die thermische Ausdehnung der Elektroden selbst wird, wie Fig. 8 zeigt, durch Wasserkühlung der angewandten hohlen Elektroden vermieden.

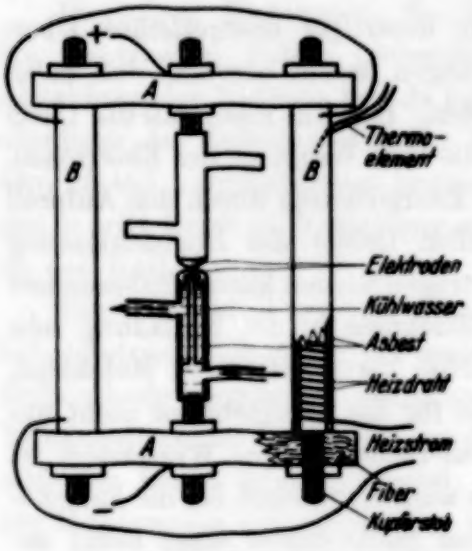


Fig. 8.

Werden unpolierte stromführende Elektroden aus Eisen und Kupfer auf diese Weise mit einer Geschwindigkeit von etwa 10^{-3} cm/sec voneinander entfernt, so treten je nach der Größe des die Elektroden durchfließenden Stromes drei Gruppen von Erscheinungen auf:

1. Verwendet man eine Spannung von 500 bis 700 Volt und sorgt durch äußeren Widerstand im Stromkreis für Begrenzung des Stromes auf einen Wert von 0,1 Ampere oder weniger, so bewirkt die langsame Trennung der Elektroden das plötzliche Auftreten einer normalen Glimmentladung. Diese Glimmentladung verbleibt nicht an den Stellen geringsten Elektrodenabstandes, sondern setzt derart an den Elektroden an, daß die Länge der Entladungsstrecke die Dicke des Kathodendunkelraumes überschreitet.

Durch geeignete Änderung der elektrischen Konstanten des Stromkreises läßt sich das Umschlagen der Glimmentladung in die Bogenentladung oder der umgekehrte Vorgang herbeiführen. Doch scheint unterhalb von 0,1 Ampere ein eigentlicher Lichtbogen nicht zu existieren.

Verwendet man Spannungen unterhalb von 500 Volt bei Trennung der Elektroden, so wird der Strom sofort unterbrochen, sobald der metallische Kontakt aufhört. Derartige Spannungen scheinen nicht hoch genug zu zu sein, um die Glimmentladung in Luft von Atmosphärendruck aufrechtzuerhalten.

2. Bei Anwendung von Spannungen bis zu 400 Volt und Stromstärken zwischen 0,1 und 0,6 Ampere bewirkt die Trennung der Elektroden keinerlei Entladung, sondern eine plötzliche Stromunterbrechung. Bei Spannungen von 500 Volt und darüber und niedrigeren Stromstärken entsteht eine Glimmentladung, die gewöhnlich in einen Lichtbogen übergeht. Doch

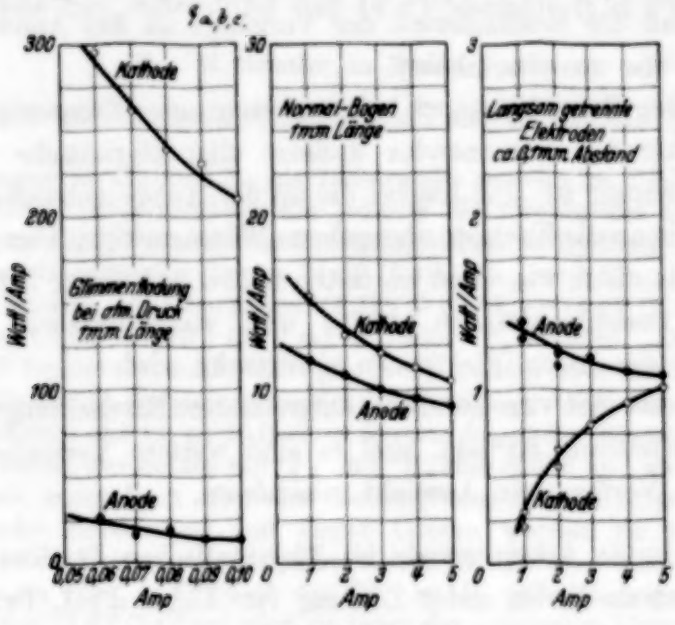


Fig. 9a, b und c.

sind die Bogenentladungen bei derart kleinen Strömen sehr instabil, und nicht leicht aufrecht zu erhalten.

3. Bei Stromstärken oberhalb von 0,6 Ampere entsteht selbst bei Anwendung von Spannungen von nur 40 Volt bei Trennung der Elektroden zwischen diesen eine hell leuchtende Säule, die wie eine Entladung aussieht. Diese helle Säule emittiert ein kontinuierliches Spektrum, doch zeigt sie einen außerordentlich geringen Spannungsabfall von nur 1 bis 2,5 Volt. Möglicherweise dürfte aber diese Erscheinung mit dem Abreißen der letzten leitenden Brücken zwischen den Elektroden kurz vor Unterbrechung des metallischen Kontaktes und der Zündung der Bogenentladung zusammenhängen.

Die Fig. 9a, 9b und 9c zeigt die Ergebnisse kalorimetrischer Messungen an den Elektroden im Zustand der Glimmentladung, der Bogenentladung

und der im Punkt 3. beschriebenen, bei der Trennung der Elektroden eintretenden Form des Stromtransportes.

Die intensive Erhitzung der Kathode bei der Glimmentladung wird offenbar durch den sehr hohen Kathodenfall und die Tatsache bedingt, daß der Strom fast völlig aus positiven Ionen besteht. In scharfem Gegensatz dazu stehen die Verhältnisse an der Kathode der Bogenentladung selbst, wobei infolge des niedrigen Kathodenfalls und des hohen relativen Anteils der Elektronen am Stromtransport wesentlich weniger Wärme entwickelt wird. An der Anode ist die Wärmeentwicklung sowohl im Falle der Glimmentladung, wie bei der Bogenentladung von gleicher Größenordnung, so daß der Mechanismus der Vorgänge an der Anode in beiden Fällen der gleiche zu sein scheint.

Eine für den Stromtransport bei ganz langsamer Trennung der stromleitenden Elektroden voneinander äußerst charakteristische und merkwürdige Erscheinung ist, daß hierbei die an der Anode entwickelte Energie größer ist als die an die Kathode abgegebene Wärmemenge. Dies gilt sowohl, wenn die Anode oben, wie wenn sie unten ist, so daß dieser Effekt mit der Stromleitung zusammenhängen dürfte und wahrscheinlich durch den Thomsoneffekt der freien Elektronen verursacht wird.

Die bei dieser Art von Zündung auftretenden Erscheinungen scheinen von großer Bedeutung zu sein, und es sind weitere Versuche in dieser Richtung vom Verfasser in Aussicht genommen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Berlin unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Hertz ausgeführt, dem ich für sein förderndes Interesse meinen besten Dank aussprechen möchte.

Berlin-Charlottenburg, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Juli 1933.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

Über Absorptionsspektren aus der Anregung innerer Elektronen.

III. Das Cadmiumspektrum zwischen 1100 und 600 Å aus der Anregung der $(4d)^{10}$-Schale (Cd I^b) [1].

Von **H. Beutler** in Berlin-Dahlem.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Oktober 1933.)

Mit Entladungen in He und H_2 als Lichtquelle werden im Cd-Dampf etwa 30 Absorptionslinien aufgenommen, die jenseits der Grenze des Bogenspektrums (1376 Å) liegen. Die oberen Terme können sämtlich zu Rydberg-Serien geordnet werden, deren Grenzen die Terme $(4d)^9\,(5s)^2$, $^2D_{3/2}$ und $^2D_{5/2}$ des Cd^+ bilden. Die Linien werden als Übergänge $(4d)^{10}\,(5s)^2\,{}^1S_0 \rightarrow (4d)^9\,(5s)^2\,mp\,{}^1P_1$, $^3P_1$ oder $^3D_1$ oder auch $\rightarrow (4d)^9\,(5s)^2\,mf\,{}^1P_1$ oder $^3P_1$ erkannt. Dieses Spektrum wird als Cd I^b bezeichnet, in der Röntgen-Nomenklatur ist es das N_3-Absorptionsspektrum. Die Terme der genannten Serien stimmen gut mit den entsprechenden im Bogenspektrum des im periodischen System folgenden Elements In überein. Die tiefsten Terme der Serien $mp\,{}^1P_1$ und $^3P_1$ sind diffus und zwar um so mehr, je weniger sie energetisch über der Seriengrenze des Cd I-Spektrums liegen. Mit wachsender Entfernung von dieser Grenze werden sie schärfer. Dicht über den $mp\,{}^3P_1$-Termen liegen scharfe $mp\,{}^3D_1^0$-Terme; diese beiden Serien konvergieren zu $^2D_{3/2}$ $(4d)^9\,(5s)^2$ des Cd^+, $m\,{}^1P_1$ zum niedrigeren Term $^2D_{5/2}$ als Grenze. Aus $(4d)^9\,(5s)^2\,mf$ wird zu jeder der genannten Grenzen eine relativ scharfe Serie beobachtet.

Experimentelles. Zu den Absorptionsversuchen wurde etwa 1 g metallisches Cadmium „Kahlbaum" (reinstes Präparat) in kleinen Stücken in das Absorptionsrohr der in Teil I beschriebenen Apparatur hineingebracht. Durch Heizung des Rohres wurden Dampfdrucke von 0,004 bis 1,0 mm (240 bis 420° C) erzeugt, bei denen eine kräftige Absorption von Serienlinien gefunden wurde (Fig. 1). Bei den höheren Drucken trat auch hier eine Verunreinigung des Spektrographenspalts infolge des fortdestillierenden Dampfes auf. Die niedrigsten Serienglieder liegen (wie in Hg I^b) nicht mehr auf dem He-Kontinuum (1000 bis 600 Å). Sie wurden auf dem H_2-Viellinienspektrum gefunden.

---

[1] Teil I, diese ZS. f. Phys. **86**, 495, 1933; Teil II, ebenda **86**, 710, 1933. Im folgenden als I und II zitiert.

Die Vermessung der Linien ist beim Cd genauer als beim Hg möglich, da viele Linien unterhalb 720 Å auftreten und bei der benutzten Spektrographenjustierung auch in zweiter Ordnung auf der Aufnahme erscheinen.

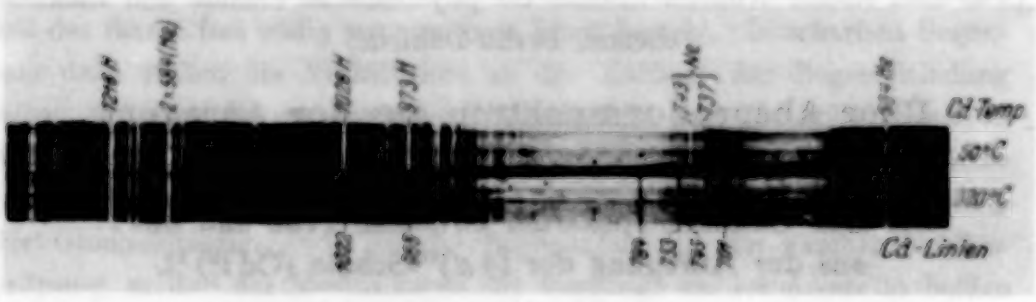


Fig. 1. Cd-Absorptionslinien auf dem He_2-Kontinuum. Neben den angezeichneten sind noch weitere Linien erkennbar.

Bei den diffusen Linien wurde lediglich der geschätzte Schwerpunkt angegeben. Als Normalen dienten Ne-, Hg- und H-Linien. Die Genauigkeit der scharfen Linien beträgt $\pm$ 0,03 Å.

In der Tabelle 1 sind die Absorptionslinien nach Wellenlängen geordnet mit Angabe der Intensität, Diffusität, Wellenzahl und Zuordnung verzeichnet.

Deutung. Die Seriengrenze des Cd I-Spektrums liegt bei 1376 Å (8,95 Volt), und unsere Linien zwischen 1020 und 680 Å können deshalb nicht zu Termen des Bogenspektrums gehören.

Daß auch keine Terme des Funkenspektrums die Endzustände sind, erkennt man (wie beim Hg) sowohl an der Schärfe der Linien, als auch an ihren Wellenlängen, deren Energiebeträge nicht als Summe der Ionisierungsspannung $Cd \rightarrow Cd^+$ plus Anregungsspannung der (in diesem Bereich) bekannten Terme des Cd^+ darstellbar sind. Drei Terme des neuen Spektrums liegen zwischen dem Cd^+-Grundterm $^2S_{1/2}\,(4\,d)^{10}\,5\,s$ und dem ersten angeregten Term $^2P_{1/2,\,3/2}\,(4\,d)^{10}\,5\,p$, alle übrigen zwischen diesem und dem nächst höheren Term $^2D_{5/2,\,3/2}$ aus $(4\,d)^9\,(5\,s)^2$, die aus der Analyse des Cd^+-Spektrums[1]) bekannt sind (siehe Fig. 2).

Daraus ist für die Struktur der oberen Terme unserer Linien schon eine entscheidende Folgerung möglich. Es könnte nämlich an die gleichzeitige Anregung von zwei Elektronen gedacht werden. Dafür gilt die

[1]) G. von Salis, Ann. d. Phys. **76**, 145, 1925; S. Takahashi, Ann. d. Phys. **3**, 27, 1929.

Tabelle 1. Cd I^b-Linien.

Intensität	Wellenlänge Å	cm^{-1}	Zuordnung [1]	Grenze [2]	Effektquantenzahl	Term
20	1022,5	97 800	$^1P_1$, $5p$	A	1,58	44 000
20	966,9	103 420	$^3P_1$, $5p$	B	1,58	44 000
2	958,30	104 351	$^3D_1^0$, $5p$	B	1,596	43 076
10	784,54	127 464	$^1P_1$, $6p$	A	2,767	14 328
10	753,59	132 698	$^3P_1$, $6p$	B	2,729	14 729
1	751,63	133 044	$^3D_1^0$, $6p$	B	2,762	14 383
4	745,18	134 196	$^1P_1$, $7p$	A	3,801	7 596
0?	741,89	134 791	$^3D_1^0$, $4f$ (?)	A	3,959	7 001
00	740,20	135 097	$^3P_1$, $4f$	A	4,049	6 695
3	729,78	137 027	$^1P_1$, $8p$	A	4,799	4 765
2	721,89	138 524	$^1P_1$, $9p$	A	5,795	3 268
00	721,09	138 679	$^3P_1$, $6f$	A	5,937	3 113
1	717,27	139 417	$^1P_1$, $10p$	A	6,797	2 375
10	716,07	139 652	$^3P_1$, $7p$	B	3,757	7 775
0	714,35	139 987	$^1P_1$, $11p$	A	3,797	1 805
00	712,20	140 410	$^1P_1$, $12p$	A	8,911	1 382
0	710,96	140 655	$^1P_1$, $13p$ $^1P_1$, $4f$	A B	9,826 4,025	1 137 6 772
6	701,20	142 613	$^3P_1$, $8p$	B	4,774	4 814
0	698,31	143 203	$^1P_1$, $5f$	B	5,097	4 224
4	693,80	144 134	$^3P_1$, $9p$	B	5,773	3 293
0	691,89	144 531	$^1P_1$, $6f$	B	6,156	2 896
2	689,49	145 034	$^3P_1$, $10p$	B	6,772	2 393
00	688,16	145 314	$^1P_1$, $7f$	B	7,207	2 113
1	686,80	145 603	$^3P_1$, $11p$	B	7,756	1 824
0	684,96	145 993	$^3P_1$, $12p$	B	8,748	1 434
00	683,62	146 281	$^3P_1$, $13p$	B	9,786	1 146
00	682,85	146 446	$^3P_1$, $14p$	B	10,577	981

Auswahlregel $\Delta L = \pm 1$, $\Delta l_1 = \pm 1$, $\Delta l_2 = 0, \pm 2$, und aus dem Grundterm des Cd $(4d)^{10}(5s)^2$ sind folgende Strukturen optisch erreichbar:

1	2	3	4
$(4d)^{10}\,5p\,5s$	$(4d)^{10}\,5p\,5d$	$(4d)^{10}\,6s\,5p$	$(4d)^{10}\,5d\,5p$
$(4d)^{10}\,5p\,6s$	$(4d)^{10}\,5p\,6d$	$(4d)^{10}\,6s\,6p$	$(4d)^{10}\,5d\,6p$
$(4d)^{10}\,5p\,7s$	$(4d)^{10}$	$(4d)^{10}\,6s\,7p$	$(4d)^{10}\,5d\,7p$
⋮	⋮	⋮	⋮
Grenze: $4d^{10}\,5p$	$(4d)^{10}\,5p$	$(4d)^{10}\,6s$	$(4d)^{10}\,5d$

Es ist zu erwarten, daß die Serie 1 intensiv ist. Die gemeinsame Grenze von 1 und 2 ist aber $(4d)^{10}\,5p$, d. h. der oben erwähnte Term $^2P_{1/2,3/2}$. Da die meisten der neuen Linien kurzwelliger sind als diese Grenze (857,12

[1]) Es ist die Termbezeichnung und die Lage des Leuchtelektrons angegeben — [2]) A bedeutet $Cd^+\,(4d)^9\,(5s)^2\,{}^2D_{3/2} = 141\,792\ cm^{-1}$ über $Cd\ {}^1S_1\,(4d)^{10}\,(5s)^2$. B bedeutet $Cd^+\,(4d)^9\,(5s)^2\,{}^2D_{3/2} = 147\,427\ cm^{-1}$ über $Cd\ {}^1S_1\,(4d)^{10}\,(5s)^2$.

bzw. 839,26 Å) und keine Serien gefunden wurden, die dorthin konvergieren, ist eine Deutung als Doppelanregung nicht möglich.

Alle aufgefundenen Terme, auch die drei niedrigen, *ordnen sich zu Rydberg-Serien mit den Grenzen* $^2D_{5/2}$ *und* $^2D_{3/2}$ *von der Struktur* $(4d)^9(5s)^2$. Es liegen also — ganz analog zum Hg 1^b-Spektrum[1]) — Terme $(4d)^9(5s)^2\,ml$ vor, die aus dem Grundterm des Cd-Atoms durch *Anregung eines Elektrons aus der inneren abgeschlossenen* $(4d)^{10}$*-Schale* entstehen.

Auch hier sind also diese Linien um Zehnerpotenzen intensiver als jene aus der gleichzeitigen Anregung der beiden Valenzelektronen. Keine solchen Serien wurden beobachtet, obgleich sie — mit Ausnahme weniger Glieder — in dem energetischen Bereich des He_2-Kontinuums liegen müssen.

Die Terme des Cd 1^b, $(4d)^9(5s)^2\,ml$, können — ebenso wie Hg 1^b — zum „*Palladiumschema*" zusammengefaßt werden, da $(5s)^2$ eine abgeschlossene Schale bildet[2]). Von allen denkbaren Termen dieses Schemas werden aus dem Cd-Grundterm wegen der Auswahlregel $\Delta l = \pm 1$ für starke optische Kombinationen nur solche aus Strukturen

$$(4d)^{10}(5s)^2 \rightarrow (4d)^9(5s)^2\,mp; \quad m = 5, 6, 7 \ldots$$

oder

$$\rightarrow (4d)^9(5s)^2\,mf; \quad m = 4, 5, 6 \ldots$$

angeregt. Da ferner für den $^1S_0$-Grundterm die Auswahlregel $\Delta J = 1$ gültig ist, können nur angeregte Terme mit $J = 1$ entstehen, deren Bezeichnung beim Mitwirken von Russell-Saunders-Kopplung für jede der beiden Gruppen (mp und mf) m^1P_1, m^3P_1 und m^3D_1 ist; bei strenger (LS-) Kopplung fällt wegen der Gültigkeit von $\Delta L = \pm 1$ außerdem die Serie zu m^3D_1 aus. Schon im Cd I-Spektrum ist die Regel $\Delta S = 0$ verletzt, d. h. die Interkombinationen zwischen Singulett- und Triplettsystem treten auf. Deshalb erwarten wir auch hier die entsprechenden Serien.

Nach dem oben (in Teil I) abgeleiteten und an Hg 1^b bewährten[3]) *Abschätzungsverfahren* vergleichen wir die Termwerte aus den neuen Linien mit jenen in den „benachbarten" Spektren Cd I und In I, d. h. die Anlagerungsenergien des Elektrons mp (bzw. mf) an die Rumpfstrukturen: $(4d)^{10}\,5s$ — $(4d)^9(5s)^2$ — $(4d)^{10}(5s)^2$; die Zahlenwerte sind in der Tabelle 2 angegeben.

Auch hier besteht eine weitgehende *Ähnlichkeit der Termwerte*, besonders *zwischen* Cd 1^b *und* In I. Dadurch wird eine eindeutige Zuordnung der einzelnen gefundenen Terme zu den Strukturen $(4d)^9(5s)^2\,mp$ bzw. $(4d)^9(5s)^2\,mf$ gesichert.

---

[1]) Vgl. II, S. 727. — [2]) Ausführliche Darstellung II, S. 715. — [3]) Vgl. II, S. 718.

Tabelle 2. Vergleich der Termwerte (cm^{-1}).

	Cd I	Cd I[b]	In I
$5p$	$^1P_1$ 28 842	$^1P_1$ 44 000	$^2P_{3/2}$ 44 455
	$^3P_1$ 41 878	$^3P_1$ 44 000	$^2P_{1/2}$ 46 667
$6p$	$^1P_1$ 12 627	$^1P_1$ 14 328	$^2P_{3/2}$ 14 519
	$^3P_1$ 14 073	$^3P_1$ 14 729	$^2P_{1/2}$ 14 811
$7p$	$^1P_1$ 7 033	$^1P_1$ 7 596	$^2P_{3/2}$ 7 696
	$^3P_1$ 7 508	$^3P_1$ 7 775	$^2P_{1/2}$ 7 807
$8p$	$^1P_1$ 4 475	$^1P_1$ 4 765	$^2P_{3/2}$ 4 786
	$^3P_1$ 4 694	$^3P_1$ 4 815	$^2P_{1/2}$ 4 843
$9p$	$^1P_1$ 3 096	$^1P_1$ 3 268	$^2P_{3/2}$ 3 268
	$^3P_1$ 3 214	$^3P_1$ 3 293	$^2P_{1/2}$ 3 298
$10p$	$^1P_1$ 2 269	$^1P_1$ 2 375	$^2P_{3/2}$ 2 371
	$^3P_1$ 2 328	$^3P_1$ 2 393	$^2P_{1/2}$ 2 393
$11p$	$^1P_1$ 1 734	$^1P_1$ 1 805	$^2P_{3/2}$ 1 805
		$^3P_1$ 1 824	
$12p$	$^1P_1$ 1 366	$^1P_1$ 1 382	
		$^3P_1$ 1 434	
$13p$		$^1P_1$ 1 137	
		$^3P_1$ 1 146	
$14p$		$^3P_1$ 981	
$4f$	$^3F_2$ 6 853	$^3P_1$ 6 695	$^2F_{5/2}$ 6 961
		$^1P_1$ 6 772	
$5f$	$^3F_2$ 4 441	—	
		$^1P_1$ 4 224	
$6f$		$^3P_1$ 3 113	
		$^1P_1$ 2 896	
$7f$		$^1P_1$ 2 113	

Die nähere Bezeichnung der Niveaus mit Russell-Saunders-Symbolen ist auch leicht durchführbar. Von den drei Serien aus $(4d)^9(5s)^2 mp$ sind zwei in den ersten Gliedern diffus, beide Serien sind etwa gleich intensiv (9 bis 10 Glieder beobachtet). Die dritte Serie hingegen ist viel schärfer und von viel geringerer Intensität (nur zwei Glieder beobachtet). Deshalb bezeichnen wir diese dritte Serie, die zur oberen Grenze $^2D_{3/2}(4d)^9(5s)^2$ konvergiert, als $^3D_1(4d)^9(5s)^2 mp$, während wir die beiden diffusen als m^1P_1 und m^3P_1 ansprechen. Die Einzel-Identifizierung dieser beiden ist sehr einfach: Nach den Hundschen Zuordnungsverfahren läuft m^3P_1

stets zur Grenze $^3D_{3/2}$, gleichgültig, ob Terme oder Grenzen regelrechte oder verkehrte Multipletts bilden. Für die dritte Serie, $(4d)^9(5s)^2 mp$ zu $^2D_{5/2}$, bleibt also nur m^1P_1 übrig. Die relative Lage der mp-Serien und der Grenzen ist so in Cd I b die gleiche, die wir für Hg I^b gefunden hatten (Fig. 3a, II. Teil). Dort war die Beweisführung anders: Der tiefste Term des Hg I^b war als $^1P_1$ aus seiner Lage im diskreten Hg I-Spektrum erkennbar, in Cd I^b tritt hingegen die $^3D_1$-Serie sofort durch eine viel geringere Intensität hervor und dient zum Ausgangspunkt der Analyse. Eine besondere Stütze beider Termanalysen bildet die Übereinstimmung der Termschemata in Hg I^b und Cd I^b (siehe auch unten „Diffusität") [1]). — Aus $(4d)^9(5s)^2 mf$ werden (wie in Hg I^b) lediglich zwei Serien beobachtet, die wir wieder so zuordnen: zu $^2D_{5/2}$ läuft die m^3P_1-, zu $^2D_{3/2}$ die m^1P_1-Serie, ohne dies besser beweisen zu können als in Hg I^b [2]).

Wir vergleichen nunmehr die *Beziehungen der Einzelterme*: Cd I — Cd I^b — In I in Tabelle 2. In den $^{3,1}P_1$-Serien aus $(4d)^9(5s)^2 mp$ ist eine gute quantitative Annäherung an die $^2P_{1/2,\,3/2}$-Serien des In I aus $(4d)^{10}(5s)^2 mp$ vorhanden; auch die Aufspaltungsbeträge stimmen in den höheren Gliedern gut überein. Abweichungen zeigen sich besonders bei den niedrigsten Termen; es fällt auf, daß $^3P_1$ und $^1P_1$ aus $(4d)^9(5s)^2 5p$ den gleichen Wert haben, wenn man jeden auf seine Grenze bezieht. Beim Zn I^b-Spektrum werden wir auf diese Erscheinung zurückkommen.

Für Hg I^b war eine besonders gute Übereinstimmung der $mp\,^3P_1$-Serie mit der m^3P_1-Serie des Hg I gefunden worden, dagegen eine beträchtliche Diskrepanz für die entsprechenden m^1P_1-Serien. Diese einseitige Beziehung ist bei Cd I und Cd I^b nicht so ausgesprochen vorhanden, und *viel besser als durch* Cd I *werden alle* Cd I^b-*Terme durch die analogen in* In I *angenähert*. Es handelte sich also, wie auch später aus dem Vergleich Zn I — Zn I^b — Ga I hervorgeht, bei der Gleichheit der beiden Termreihen $mp\,^1P_1$ in Hg I und Hg I^b um eine, durch die Resonanzaufspaltung Triplett—Singulett in Hg I hervorgerufene, zufällige Übereinstimmung.

Die gute Annäherung der Dublettaufspaltung $\Delta\nu$ aus $m^2P_{1/2} - m^2P_{3/2}$ des In I für die Werte $\Delta\nu$ aus $m^1P_1 - m\,^3P_1$ des Cd I^b (jeder Term auf

---

[1]) Die analoge Termordnung ist auch für Zn I^b gefunden worden, wie in Kürze publiziert werden wird. — [2]) Allerdings liegt dicht unter dem Term $4f\,^3P_1$ ein weiterer, zu dem eine schwache Linie führt. Er ist nach der Hundschen Theorie als $^3D_1^0$ $(4f)$ anzusprechen, wenn wir für das f-Multiplett die Grenzzuordnung der Fig. 3b (II. Teil) gültig sein lassen: im regelrechten Multiplett liegt $^3D_1$ tiefer als $^3P_1$. Die Linie ist aber nur schwach, höhere Homologe fehlen, so daß dieser Schluß schlecht gestützt ist.

seine Grenze bezogen) ist auch als „zufällig" anzusehen, ebenso wie die entsprechenden Differenzen in Hg I^b. Denn auch hier ist für In I die (ls)-Wechselwirkung im mp-Elektron zu $p_{1/2}$ bzw. $p_{3/2}$, in Cd I b dagegen die Kopplung eines $mp_{3/2}$-Elektrons an verschiedene Rumpfformen $(d)^9_{3/2}(s)^2$ bzw. $(d)^9_{5/2}(s)^2$ maßgebend für die Aufspaltung — ganz wie bei Hg I^b und Tl I, wo die Kopplungsbeziehungen im einzelnen abgeleitet wurden[1]). (Im Vergleich von Zn I^b mit Ga I ist die Ähnlichkeit der Aufspaltungswerte nicht mehr ausgeprägt.)

Die $m\,^3D_1$-Terme liegen stets etwas höher als die $m\,^3P_1$-Terme.

Diffusität der Linien. Ein tiefliegender scharfer Term (wie in Hg I^b) ist in Cd I^b nicht mehr vorhanden: alle dessen Terme liegen oberhalb der normalen Seriengrenze. Die Ursache dafür ist der beträchtlich größere Abstand der (niedrigeren) Cd I^b-Seriengrenze $^2D_{5/2}$ vom Grundterm $^2S_{1/2}$ des Cd^+: etwa 69000 cm^{-1} gegenüber etwa 35000 cm^{-1} der entsprechenden Termlagen in Hg^+. Der Charakter der Serienlinien erfährt also beim Cd I^b keine plötzliche Änderung beim langwelligsten Gliede.

Wie oben schon erwähnt, wird an den beiden als $m^3P^0_1$ und $m^1P^0_1$ bezeichneten Serien eine beträchtliche Diffusität beobachtet, die bei den höheren Gliedern gemäß ihrer Entfernung von der normalen Ionisierungsgrenze abnimmt. Dagegen sind die beiden beobachteten Linien zu $5p$ und $6p\,^3D^0_1$ scharf. Alle diese Terme sind „ungerade", da sie vom „geraden" $^1S_0$-Cd-Grundzustand optisch erreicht werden.

Auch hier bewähren sich die Auswahlregeln der Autoionisation von Shenstone[2]). Im Cd-Bogenspektrum sind die $mp\,^1P$- und ^3P-Terme ungerade; in das Kontinuum über ihrer Seriengrenze können die ungeraden mP^0-Terme des Cd I^b strahlungslos übergehen. Dagegen finden die $m^3D^0_1$-Terme des Cd I^b nur ein Kontinuum über der Grenze von geraden mD-Termen des Cd I [aus $(4d)^{10}\,5s\,md$] vor; der strahlungslose Zerfall in dieses ist wegen der Impulserhaltungssätze nicht möglich; diese Serie bleibt deshalb scharf (vgl. Teil I und II).

Das Passieren des Terms $Cd^+\,^2P\,(4d)^{10}\,5p$, einer Grenze des Cd-Spektrums aus zwei angeregten Valenzelektronen, ruft keine bemerkbare Verbreiterung der Linien hervor. Alle Terme mp des Cd I^b mit $m \geqq 6$ könnten, wegen ihrer energetischen Lage, in das Kontinuum zerfallen, das sich an ungerade mP^0-Terme aus $(4d)^{10}\,5p\,ms$ und ungerade mD^0-Terme aus $(4d)^{10}\,5p\,md$ anschließt. Da jedoch in Absorption keine Serien und kein Kontinuum zu der Grenze $5p\,^2P$ gefunden wurden, ist es verständlich,

[1]) II, S. 720. — [2]) A. G. Shenstone, Phys. Rev. (2) **38**, 873, 1931.

Tabelle 3. Serienverzeichnis Cd I[b].

$(4d)^{10}(5s)^2\,{}^1S_0 \rightarrow (4d)^9(5s)^2\,mp\,{}^1P_1^0$
(Grenze $\rightarrow$ $Cd^+\,(4d)^9(5s)^2\,{}^2D_{3/2} = 141792\ cm^{-1}$).

m:	5	6	7	8	9
λ . . .	1022,5	784,54	745,18	729,78	721,89
ν . . .	97 800	127 464	134 196	137 027	138 524
mp . .	44 000	14 328	7 596	4 765	3 268
n^* . . .	1,58	2,767	3,801	4,799	5,795

m:	10	11	12	13
λ . . .	717,27	714,35	712,20	710,96 [1])
ν . . .	139 417	139 987	140 410	140 655
mp .	2 375	1 805	1 382	1 137
n^* . . .	6,797	7,797	8,911	9,826

$(4d)^{10}(5s)^2\,{}^1S_0 \rightarrow (4d)^9(5s)^2\,mp\,{}^3P_1^0$
(Grenze $\rightarrow$ $Cd^+\,(4d)^9(5s)^2\,{}^2D_{3/2} = 147427\ cm^{-1}$).

m:	5	6	7	8	9
λ . . .	966,9	753,59	716,07	701,20	693,80
ν . . .	103 420	132 698	139 652	142 613	144 134
mp . .	44 000	14 729	7 775	4 814	3 293
n^* . . .	1,58	2,729	3,757	4,774	5,773

m:	10	11	12	13	14
λ . . .	689,49	686,80	684,96	683,62	682,85
ν . . .	145 034	145 603	145 993	146 281	146 446
mp . .	2 393	1 824	1 434	1 146	981
n^* . . .	6,772	7,756	8,748	9,786	10,58

$(4d)^{10}(5s)^2\,{}^1S_0 \rightarrow (4d)^9(5s)^2\,mp\,{}^3D_1^0$
(Grenze $\rightarrow$ $Cd^+\,(4d)^9(5s)^2\,{}^2D_{3/2} = 147427\ cm^{-1}$).

m:	5	6	m:	5	6
λ . . .	958,30	751,63	mp . .	43 076	14 383
ν . . .	104 351	133 044	n^* . . .	1,596	2,762

$(4d)^{10}(5s)^2\,{}^1S_0 \rightarrow (4d)^9(5s)^2\,mf\,({}^3P_1\ ?)$
(Grenze $\rightarrow$ $(4d)^9(6s)^2\,{}^2D_{3/2} = 141792\ cm^{-1}$).

m:	4	5	6
λ	740,20	—	721,09
ν	135 097	—	138 679
mp	6 695	—	3 113
n^*	4,049	—	5,937

$(4d)^{10}(5s)^2\,{}^1S_0 \rightarrow (4d)^9(5s)^2\,mf\,({}^1P_1\ ?)$
(Grenze $\rightarrow$ $(4d)^9(5s)^2\,{}^2D_{3/2} = 147427\ cm^{-1}$).

m:	4	5	6	7
λ	710,96 [1])	698,31	691,89	688,16
ν	140 655	143 203	144 531	145 314
mp	6 772	4 224	2 896	2 113
n^*	4,025	5,097	6,156	7,207

[1]) Überlagerung $13p\,{}^1P_1^0$ mit $4f\,{}^1P_1^0$.

daß die in Absorption stark gefundenen Terme nicht leicht strahlungslos in dies Kontinuum übergehen. Auch eine Betrachtung über den Mechanismus der Umlagerungsmöglichkeiten beim Autoionisationsvorgang macht dieses Verhalten plausibel.

Auch die Grenze $^2D_{5/2}$ bewirkt in den zu $^2D_{3/2}$ konvergierenden Serien weder einen neuen Diffusitätssprung noch eine erhebliche Störung der Rydberg-Serie der Termzahlen.

Das so aufgestellte und gesicherte Termschema ist in der Fig. 2 wiedergegeben. Es stimmt in allen Einzelheiten — bis auf die Energiewerte der

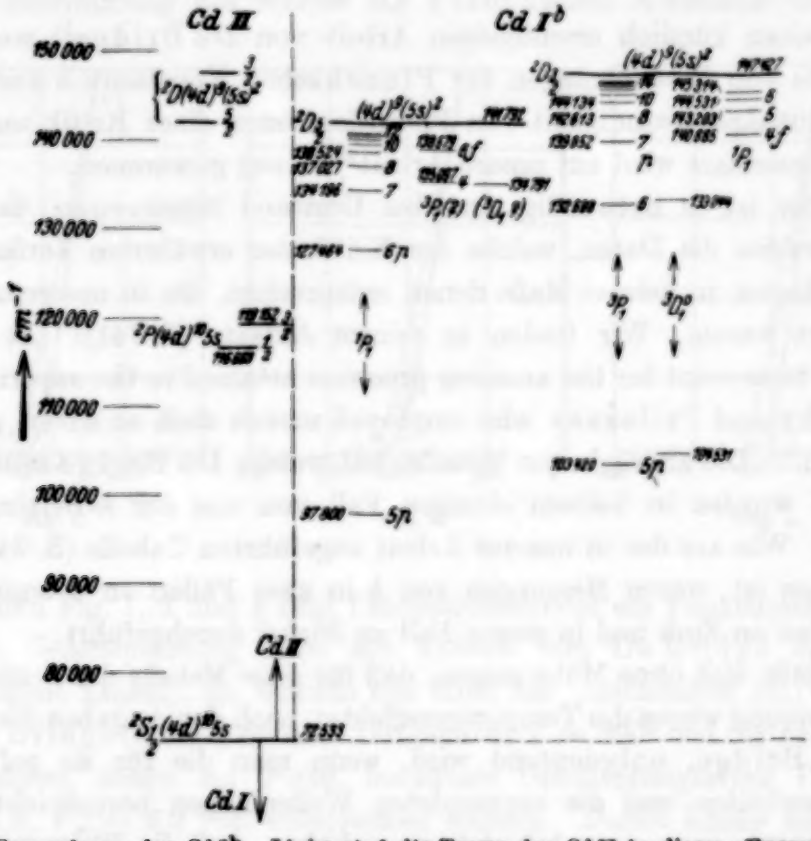


Fig. 2. Termschema des Cd I^b. Links sind die Terme des Cd II in diesem Energiebereich eingetragen. Als Nullpunkt ist der Grundzustand des Cd I gewählt.

Terme und die geringere Zahl der beobachteten Serienglieder — mit dem Hg I^b-Schema überein. In der Tabelle 3 ist ein Verzeichnis der Serien mit den daraus berechneten Termen und der Zuordnung angegeben.

Herrn Geheimrat Haber sei für die Ermöglichung der Arbeit, Herrn Präsident Paschen für sein förderndes Interesse bestens gedankt. Herrn Dr. W. Meissner verdanke ich das zu den Entladungen benutzte reine Helium.

Zur Bestimmung der Planckschen Konstante aus Geschwindigkeitsmessungen an Photoelektronen.

Von **S. Prileżaev** in Leningrad.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Oktober 1933.)

Die Kritik der Ergebnisse der h-Messung in der Arbeit von Lukirsky und Prileżaev durch DuBridge wird widerlegt.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit von DuBridge[1]) werden die Resultate von Bestimmungen der Planckschen Konstante h aus Werten der Maximalgeschwindigkeit von Photoelektronen einer Kritik unterzogen und insbesondere wird auf unsere Arbeit[2]) Bezug genommen.

Leider ist es notwendig, auf den Umstand hinzuweisen, daß merkwürdigerweise die Daten, welche der Kritik des erwähnten Verfassers zugrunde liegen, in keinem Maße denen entsprechen, die in unserem Aufsatz publiziert waren. Wir finden in seinem Aufsatz (S. 741): „It is more difficult to account for the amazing precision attained in the experiments of Lukirsky and Prileżaev who employed metals such as silver, gold and platinum." Die angegebenen Metalle, auf welche DuBridge seine Kritik gründet, wurden in keinem einzigen Fall von uns für h-Bestimmungen benutzt. Wie aus der in unserer Arbeit angeführten Tabelle (S. 248) leicht zu ersehen ist, waren Messungen von h in zwei Fällen an Aluminium, in drei Fällen an Zink und in einem Fall an Nickel durchgeführt.

Es läßt sich ohne Mühe zeigen, daß für *diese* Metalle der Fehler in der h-Bestimmung wegen des Temperatureffektes, nach den Angaben der Theorie von DuBridge, unbedeutend wird, wenn man die für sie gefundenen Austrittsarbeiten und die verwendeten Wellenlängen berücksichtigt.

Es wurde in unserer Arbeit hervorgehoben, daß die Photostromkurve in Abhängigkeit von der angelegten Potentialdifferenz sich infolge der Anfangsgeschwindigkeiten der Elektronen asymptotisch der Abszissenachse nähern sollte. Die empirische Extrapolation, die den asymptotischen Teil der Kurve abschneidet, ergibt einen Fehler in der Bestimmung von h; führt man aber diese Extrapolation nach einer für alle Kurven identischen Methode aus, so kann dieser Fehler auf einen verschwindend kleinen Betrag gebracht werden.

---

[1]) Lee A. DuBridge, Phys. Rev. **43**, 727, 1933. — [2]) P. Lukirsky u. S. Prileżaev, ZS. f. Phys. **49**, 236, 1928.

Es wurde von uns entdeckt, daß in der Nähe von V_{max} die Photostromkurven in erster Annäherung als Parabeln angesehen werden können, die in ihren Scheiteln die Voltachse berühren. Diese Berührungspunkte wurden als Werte von V_{max} angesehen. Ihre Bestimmung wurde dadurch erleichtert, daß die Funktionen $\sqrt{i}$ in diesem Falle durch gerade Linien dargestellt werden, die die Voltachse im angegebenen Punkt schneiden.

Die Theorie von Du Bridge ergibt eine gute Bestätigung unserer Versuchsergebnisse und zeigt, daß die von uns gebrauchte Methode zur Ermittlung der maximalen Geschwindigkeiten den Einfluß der Temperatur bei der Bestimmung des Wertes der Planckschen Konstante eliminiert.

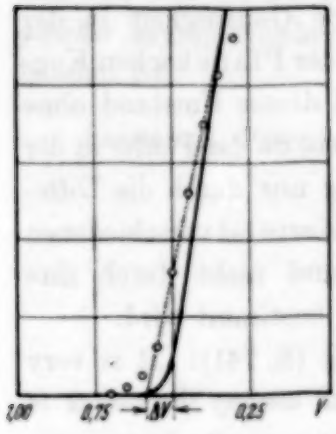


Fig. 1.

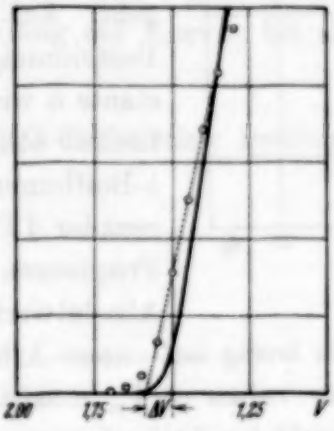


Fig. 2.

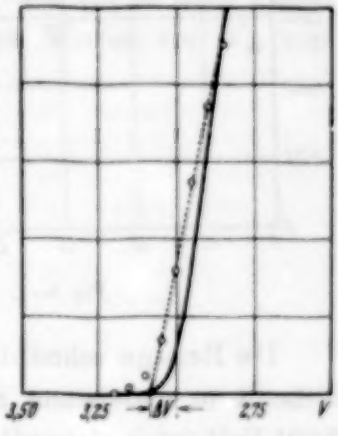


Fig. 3.

In den Fig. 1, 2 und 3 sind Photostromkurven als Funktionen der angelegten Gegenspannung nach der Theorie von Du Bridge dargestellt (ausgezogene Linien); sie wurden mit Hilfe der Gleichungen (31) und (32) von Du Bridge (S. 737) für eine Temperatur $T = 290^0$ und für Frequenzen ausgerechnet, denen bei 0^0 abs. maximale Geschwindigkeiten $V_m = 0{,}5$, $V_m = 1{,}5$, $V_m = 3{,}0$ Volt entsprechen würden. Durch Kreise sind Werte von $\sqrt{i}$ gekennzeichnet.

Es ist leicht zu erkennen, daß in allen Fällen (und allgemein für alle $V_m > \sim 0{,}3$ Volt) die Größe $\sqrt{i}$ in Bereichen $V_m - 0{,}15 \leqq V \leqq V_m + 0{,}05$ Volt linear (bis auf 2 bis 2,5% im Mittel genau) von dem angelegten Potential abhängt. Konstruiert man mittels der $\sqrt{i}$-Werte in den angegebenen Bereichen gerade Linien (punktiert eingetragen), so findet man Werte V'_m, die sich von den Werten V_m bei 0^0 abs. um eine Größe ΔV unterscheiden. Eine derartige Extrapolation ist deshalb zweckmäßig, weil die i-, wie auch die $\sqrt{i}$-Werte für $V > V_m + 0{,}05$ experimentell nicht mit genügender

Genauigkeit ermittelt werden können. In der Fig. 4 ist die Kurve, welche die Änderung von ΔV mit zunehmendem V_m angibt, dargestellt. Aus dieser Kurve läßt sich erkennen, daß für genügend großes V_m der Wert von ΔV mit großer Genauigkeit konstant bleibt.

In unserem Falle lagen die Werte V_m für die benutzten Metalle und Frequenzen in einem Bereich von 0,9 bis 2,4 Volt, was einer Änderung ΔV von 0,002 Volt entsprach. Es ist einleuchtend, daß, wenn man als Größe der Maximalgeschwindigkeit Werte V'_m annimmt, die die Werte von V_m um die mit der erwähnten Genauigkeit von 0,002 Volt konstante Größe ΔV übersteigen, man einen Fehler in der Bestimmung der Austrittsarbeit begeht. Auf die Genauigkeit in der Bestimmung der Planckschen Konstante h wird dieser Umstand ohne Einfluß bleiben, da der Fehler in der h-Bestimmung nur durch die Differenz der ΔV-Werte bei verschiedenen Frequenzen und nicht durch ihre Absolutwerte bestimmt wird.

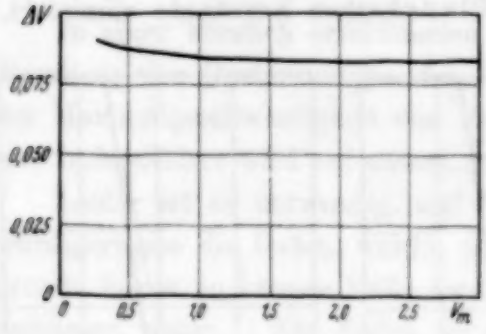


Fig. 4.

Du Bridge schreibt in bezug auf unsere Arbeit (S. 741): „it is very difficult to understand how values of V_m *consistend among themselves to* 0,001 Volt (as is claimed) could be obtained except as a result of an exceedingly fortuitous extrapolation method." Man kann sich leicht davon überzeugen, daß in unserer Arbeit nirgendwo Angaben auf eine derartige Genauigkeit enthalten sind. Die Werte der Maximalgeschwindigkeiten wurden von uns mit einer Genauigkeit von 0,005 bis 0,01 Volt ermittelt, was auch in der Beurteilung der Genauigkeit von 0,1 bis 0,2% im Mittelwert von h berücksichtigt wurde.

Es konnte also der durch den Temperatureffekt verursachte Fehler in der Ermittlung der Maximalgeschwindigkeiten, der zu etwa 0,002 Volt geschätzt wurde, unsere Bestimmung der Planckschen Konstante nicht beeinflussen, auch dann nicht, wenn er mehrere Male größer gewesen wäre. Messungen von Maximalgeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen mit nachfolgender Extrapolation auf die Temperatur des absoluten Nullpunktes können gewiß noch eine größere Genauigkeit bei der Ermittlung der maximalen Geschwindigkeit bei 0^0 abs. ergeben. Dies muß aber unter Verwendung unmittelbar experimentell gewonnener Daten geschehen, da die Theorie eine Reihe von Vereinfachungen enthält, deren Zulässigkeit nicht in allen Fällen richtig geschätzt werden kann.

Nachschrift. Es lohnt sich, auf die Resultate von Millikan hinzuweisen, die, wie es auch bei uns der Fall ist, eine lineare Beziehung zwischen $\sqrt{i}$ und V mit großer Genauigkeit ergeben. Die Extrapolation dieser Geraden bis zur Voltachse liefert Werte von V'_m, die von den von Millikan ermittelten Werten der Maximalgeschwindigkeiten um eine Größe verschieden sind, die praktisch von V_m unabhängig ist. Daß Millikan den richtigen Wert von h erhalten hat, läßt sich dadurch erklären, daß er eine für alle Kurven identische Extrapolationsmethode angewandt hat, und nicht dadurch, daß, wie Du Bridge es irrtümlicherweise behauptet, der Temperatureffekt bei seinen Versuchsbedingungen ($0{,}5 \leqq V_m \leqq 3$ Volt) ohne Einfluß blieb. Aus den Kurven der Fig. 1, 2 und 3 geht hervor, daß ein in allen Fällen *gleicher* asymptotischer Gang der Kurven bei allen Werten von V_m vorhanden ist.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Institut.

Untersuchung am Absorptionsspektrum von Wasserdampf und Kohlendioxyd im Gebiet unter 2000 Å.

Von **Gert Rathenau** in Göttingen.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Oktober 1933.)

1. Ausgehend von dem von Lyman angegebenen kontinuierlichen Emissionsspektrum wurde ein Kontinuum entwickelt, an dem von 2200 bis hinunter zu 270 Å Messungen diskreter Absorption gemacht werden konnten. 2. Das Absorptionsspektrum des Wasserdampfes zeigte unterhalb von 1780 Å kontinuierliche Absorption und prädissoziierte Banden, ein weiteres Kontinuum bei 1340 Å. Hier liegt eine zweite prädissoziierte Serie. Oberhalb von 10 Volt wurde eine nächste Serie gefunden. Es folgen dann scharfe Banden. Das durch Henning bekannte Absorptionskontinuum oberhalb 12 Volt wurde ausgemessen, ferner das Kontinuum oberhalb von 16 Volt. Neue Kontinua wurden bei 17,8 und 24,5 Volt gefunden. 3. Beim Kohlendioxyd wird für die relativ niedrigen benutzten Drucke erst oberhalb von 10 Volt Absorption gefunden. Es werden drei Schwingungsserien angegeben, einige Banden in zwei weitere Schwingungsserien eingeordnet. Die Ergebnisse von Henning zwischen 900 und 600 Å werden bestätigt, dabei einige Banden den Henningschen Serien neu zugeordnet. Drei Kontinua werden in diesem Gebiet ausgemessen. Ferner wird kontinuierliche Absorption bei 600 Å gefunden. 4. Die Ergebnisse werden besprochen und teilweise gedeutet.

Die Untersuchung ultravioletter Absorptionsspektren hat das Vorhandensein eines geeigneten kontinuierlichen Untergrundes zur Hauptvoraussetzung. Hierdurch erklärt sich die Wahl der Spektralgebiete bei Arbeiten dieser Art. Das Wasserstoffkontinuum erschloß der Spektroskopie ein neues Arbeitsgebiet bis herunter zu 1600 Å. Das von Hopfield gefundene Heliumkontinuum machte dann die Wellenlängen zwischen 900 und 600 Å der Untersuchung von Absorptionsspektren zugänglich. Absorptionen im Gebiet zwischen 900 und 1600 Å und von 600 Å bis herab zum Röntgengebiet sind kaum gemessen worden. Das gewöhnliche Bremselektronenspektrum kommt als Lichtquelle in diesen Gebieten — vor allem bei längeren Wellenlängen — wegen seiner geringen Ausdehnung und Intensität kaum in Frage. Zwischen 1900 und 850 Å aber hat Lyman[1]) schon 1924 ein Kontinuum angegeben, das einem Hochspannungsfunken, der durch eine Glaskapillare schlägt, seine Entstehung verdankt. Dieses Kontinuum ist anscheinend — wohl wegen der Überdeckung mit Emissionen — im fernen Ultraviolett nur von Dieke und Hopfield[2]) benutzt worden, zur

---

[1]) T. Lyman, Astrophys. Journ. **60**, 1, 1924; Nature **118**, 156, 1926; Spectrosc. of the Extreme Ultraviol. New York, 1928. — [2]) G. H. Dieke u. J. J. Hopfield, ZS. f. Phys. **40**, 299, 1927; Phys. Rev. **30**, 400, 1927.

Untersuchung der Wasserstoffmolekel. Das Ziel vorliegender Untersuchung war die Aufnahme von Absorptionsspektren von Wasserdampf und Kohlendioxyd im Gebiet des Lyman-Kontinuums. Es wurde dabei ein Kontinuum entwickelt, an dem bis unterhalb 300 Å Absorptionsmessungen gemacht werden konnten, und das, wie es scheint, bis ins Röntgengebiet reicht.

Wasserdampf und Kohlendioxyd sind durch ihre chemische Trägheit zur spektroskopischen Untersuchung besonders geeignet. Die Absorptionsspektren dieser Gase sind im Gebiet oberhalb 1500 Å durch die Arbeit von Leifson[1]) und im Gebiet zwischen 600 und 900 Å durch die Arbeit von Henning[2]) bekannt. Dies war für ihre Wahl unter den einfachen mehratomigen Molekülen maßgebend.

Experimentelles.

Der Vakuumgitterspektrograph, mit dem die Arbeit durchgeführt wurde, ist schon von Henning (a. a. O.) beschrieben worden. Es handelt sich um ein 1 m-Glasgitter, benutzt in fast senkrechter Inzidenz, mit der Dispersion von 16,9 Å/mm und einer Gitterkonstante von $17 \cdot 10^{-4}$ mm. Die Spektren wurden in der ersten Ordnung beobachtet. Ein die Kassette vertikal bewegender Vakuumschliff erlaubt die Aufnahme mehrerer Spektren auf einer Platte ohne Veränderung des Vakuums.

Die Lichtquelle. Ausführlich soll im folgenden auf das Kontinuum eingegangen werden. Die Lichtquelle wurde unter der Voraussetzung konstruiert, daß die wesentlichen Parameter für das Auftreten und die Lichtstärke des von Lyman beschriebenen Kontinuums die am Entladungsrohr liegende Spannung, der ständige Gasdruck in der den Funken umschließenden Glaskapillare und die bei einer Durchschlagsperiode zur Wirkung kommende Elektrizitätsmenge sind. Als vierte Veränderliche ist die Dimensionierung des Rohres anzusehen, die teilweise durch die eben genannten anderen Parameter vorgegeben wird. Die schließlich benutzte Form, Abmessung und Lagerung des Entladungsrohres zeigt die Fig. 1.

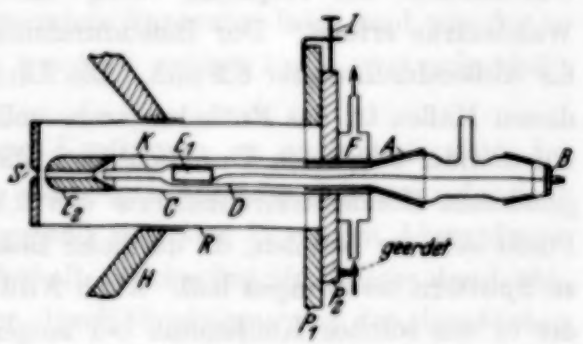


Fig. 1. Lichtquelle, halb schematisch.

[1]) S. W. Leifson, Astrophys. Journ. **63**, 73, 1926. — [2]) H. J. Henning, Ann. d. Phys. **13**, 599, 1932.

Das eigentliche Entladungsrohr ist mit D bezeichnet. Zwischen den Aluminiumelektroden E_1 und E_2 schlägt der Hochspannungsfunken durch die Glaskapillare K über. Die Elektrode E_2 ist als ein ausgebohrtes Vollaluminiumstück ausgebildet, das im Aluminiumrohr C steckt. C wieder ist in der Platte P_2 des Planschliffes P_1/P_2 eingelassen und wird durch das Kühlrohr F wassergekühlt. In C ist ein Glasrohr festgekittet, in dessen Schliff A das Entladungsrohr D steckt. Die Elektrode E_1 aus vakuumgeschmolzenem Aluminium hängt an einem Kupferstab frei in D. Dieser ist in der Metallklappe B festgeschraubt. B ist auf D festgekittet. Die Planplatte P_1, auf der somit die ganze Entladungsvorrichtung ruht, und auf der sie mittels der drei Stellschrauben l genau vor den Spalt S zentrierbar ist, setzt sich fort in das Messingrohr R, das durch eine Bohrung des Spektrographendeckels H zu einer auf dem Spalt S festgeschraubten Fassung führt, in der es mit einem Gewinde verankert ist. Das Rohr R wird mit dem Deckel H verkittet.

Diese Anordnung hat sich sehr bewährt. Unter Zwischenschaltung einer Flußspatlinse, die den Raum der Lichtquelle von dem eigentlichen Absorptionsraum trennt, zwischen Spalt und E_2, wurde ein solches Rohr auch für einen Prismenspektrographen gebaut[1]).

Das Entladungsrohr D besteht aus Jenaer Geräteglas von dem äußeren Durchmesser von 14 mm und dem inneren von 10 mm. Die Kapillare K ist derart aus diesem Rohr gezogen, daß der Übergang zum kleineren Durchmesser der Kapillare stetig unter gleichmäßiger Verdickung der Wandstärke erfolgt. Der Innendurchmesser der Kapillare beträgt 3 mm, ihr Außendurchmesser 8,5 mm. Die Länge der Kapillare ist 35 mm. Bei diesen Maßen ist das Entladungsrohr vollkommen stabil gegenüber schnell aufeinander folgenden Durchschlägen, die der Entladung einer auf 70 kV geladenen Kondensatorenbatterie von 0,2 mF entsprechen. Es ist dieser Punkt sehr zu betonen, da die hohe Beanspruchung Rohre anderer Maße zu Splittern zerspringen ließ. Auch Anderson[2]) weist in einer Arbeit, in der er ein solches Kontinuum bei langen Wellenlängen oberhalb 2000 Å untersucht, auf dieses Problem der mechanischen und elektrischen Stabilität hin. Er nimmt für ähnliche Belastungen den schwerer ersetzbaren Quarz. Die Form und Anordnung der zweiten Elektrode E_2 mit einer kapillaren Bohrung von 30 mm Länge und 3 mm Durchmesser schützt den Spalt, der wie E_2 und das ganze Spektrographengehäuse auf

[1]) Auch hier möchte ich Herrn Werkstättenvorsteher Schrader für seine Hilfe meinen besten Dank sagen. — [2]) J. A. Anderson, Astrophys. Journ. **75**, 394, 1932.

Erde ist, vor Überschlägen. Die Elektrode E_2 verhindert ferner das von Lyman (a. a. O.) als besonders störend empfundene Zusetzen des Spaltes mit feinem Glasstaub, der sich jetzt in der Bohrung der gekühlten Elektrode vollständig niederschlägt. Die Entfernung der Glaskapillare vom Spalt von nur etwa 30 mm gewährleistet erhebliche Lichtstärke. Die genaue Justierung des Kapillarrohres, der Schutzelektrode und des Spalts hintereinander geschah visuell durch Betrachtung des direkten Bildes und machte keinerlei Schwierigkeiten.

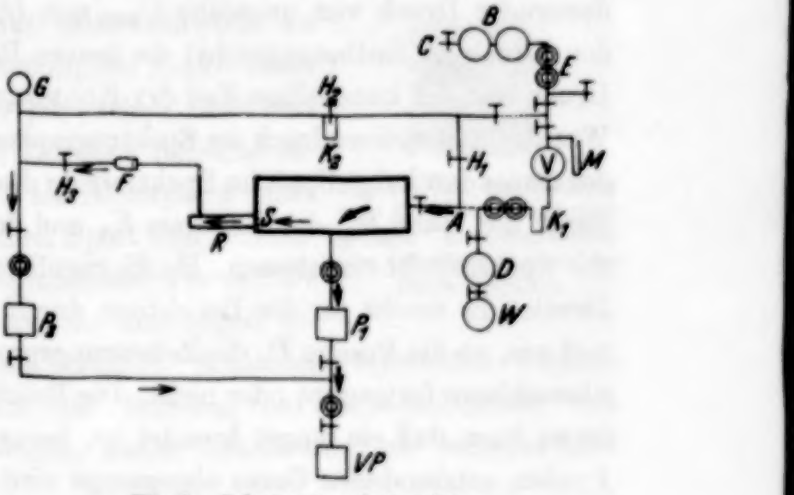


Fig. 2. Schema der Apparatur.
◎ Ausfriertaschen. ⊤ Hähne. *VP* Vorpumpe.

Erneuert wurde der vordere Teil des Entladungsrohres mit der Kapillare, wenn sich infolge der Zersetzung des Glases beim Funkendurchschlag nach einigen Aufnahmen eine merkbare Erweiterung des Durchmessers der Kapillare zeigte. Vor jeder Aufnahme wurde diese von dem in ihr haftenden schwarzen Si-Staub (s. auch Anderson, a. a. O.) und fein verteiltem Metallstaub gesäubert, um Leitung an ihren Wänden zu verhindern.

Wie die Lichtquelle in der gesamten Apparatur liegt, und wie der in ihr dauernd bestehende Gasdruck reguliert werden kann, veranschaulicht Fig. 2.

Das von Lyman beschriebene Kontinuum ist unabhängig von der Natur des Gases in der Kapillare. Dies trifft auch für das neu gefundene Kontinuum unterhalb 850 Å weitgehend zu. Das in seinem Absorptionsspektrum untersuchte Gas kann deshalb gleichzeitig als Füllgas der Lichtquelle dienen. In der Fig. 2, in der, durch Strichelung von der eigentlichen Apparatur getrennt, auch die Entwicklungsapparatur für Kohlensäure und Wasser mit aufgenommen ist — wir kommen darauf nachher zu sprechen —, gibt *A* die Stelle an, von der aus das entwickelte Gas seinen Weg durch die Anlage nimmt. Die Pfeile zeigen die Strömungsrichtung. Ein großer Teil des Gases wird durch die Hauptdiffusionspumpe P_1 abgepumpt. Ein kleiner Strom fließt durch das Entladungsrohr *R*, das mit dem Spektrographen nur durch den Spalt *S* verbunden ist, und wird mit der Diffusionspumpe P_2 zur Vorpumpe geschafft. (Die untersuchten Gase CO_2 und H_2O

kondensieren sich schon in den mit flüssiger Luft gekühlten Ausfriertaschen vor den Pumpen.) Die beiden voneinander unabhängigen Pumpsysteme gestatten es, im Entladungsrohr einen vom Gasdruck des im Spektrographen absorbierenden Gases unabhängigen Druck aufrechtzuerhalten. Dieser Druck wird durch Beobachtung des Mc Leods G reproduzierbar gemacht. Es hat sich gezeigt, daß bei der beschriebenen Anordnung ein dauernder Druck von ungefähr $^1/_{1000}$ mm (das Mc Leod mißt nicht genau den Druck im Entladungsrohr) die besten Resultate gibt. Nur bei diesem Druck trat der kurzwellige Teil des Kontinuums mit merkbarer Stärke auf. War der Absorptionsdruck im Spektrographen zu klein, um nach Durchtritt des Gases durch den Spalt im Spektralrohr diesen Druck zu erzielen, so wurde durch den Hahn H_1, die Kapillare K_2 und den Hahn H_3 Gas auch direkt in das Spektralrohr eingelassen. H_1, H_2 regulieren den am Mc Leod gemessenen Druck. Es macht für die Belichtung durch einen Funkenüberschlag nicht viel aus, ob die Pumpe P_2 die Zersetzungsprodukte während dieses Funkenüberschlages fortpumpt oder nicht. Die Belichtungszeit durch einen Funken ist so kurz, daß sie längst beendet ist, bevor der Hauptteil des bei diesem Funken entstandenen Gases abgepumpt wird. Es kann sich also nur darum handeln, die belichtenden Funken so langsam aufeinander folgen zu lassen, daß das vom vorigen Funken erzeugte Zersetzungsprodukt die Belichtung des nächsten nicht mehr stört.

Damit kommen wir zur elektrischen Anordnung. Stromquelle war eine Hochspannungskondensatorenbatterie von nahezu 0,2 mF Gesamtkapazität, die mit einem Röntgentransformator über ein Hochspannungsventil und Hochspannungswiderstände auf etwa 60 kV aufgeladen wurde. Die eine Seite der Kondensatoren und die Elektrode E_2 des Entladungsrohres waren an Erde, ebenso der Spalt und das Spektrographengehäuse. Eine schalldicht abgeschlossene Funkenstrecke zwischen Entladungsrohr und Kondensatoren, deren einer Pol langsam rotierte, legte nach Verlauf jeder halben Minute für eine kleine Zeit Hochspannung ans Entladungsrohr. Die Veränderung des Abstandes der Pole dieser Funkenstrecke bedeutet Änderung der Zeitspanne, in der — bei jeder Umdrehung der Funkenstrecke — Funken übergehen können. Es kann mithin die Zahl der Entladungen der Kondensatoren während einer Durchschlagsperiode, also die bei ihr zur Wirkung kommende Elektrizitätsmenge, reguliert werden. Die Erhöhung dieser Elektrizitätsmenge bedeutet zwar stärkere kontinuierliche Emission, zugleich aber auch stärkere selektive Emission und ungewünschte selektive Absorption der Zersetzungsprodukte des Glases. Am günstigsten schien eine Zahl von drei Funken pro Durchschlagsperiode. Die Lage der Funkenstrecke als

Schalter auf der Sekundärseite sichert den Überschlag des ersten Funkens erst bei wirklich erreichter Spitzenspannung.

Das derart entwickelte kontinuierliche Spektrum wurde in großer Stärke beobachtet im Gebiet von 2200 Å[1]) bis etwa 300 Å (vgl. Fig. 4a), wo es durch überlagerte Emissionen sehr gestört ist. Unterhalb von 300 Å ist das Kontinuum zwar noch bis zur Grenze des überstrahlten direkten Bildes zu verfolgen, aber nur noch schwach zu sehen. Ich möchte diese Schwächung des Kontinuums unterhalb von 300 Å mit der schwachen Reflexion des Glases am in senkrechter Inzidenz reflektierenden Gitter erklären, eventuell als Absorption einer feinen Fettschicht. Eine zwischen Spalt und Schutzelektrode E_2 befestigte photographische Platte, die gegen das Auftreffen von Partikeln und gegen gewöhnliches Licht noch durch mehrere Schichten schwarzen Papiers geschützt war, zeigte, wenn die Bohrung der Schutzelektrode mit Aluminiumfolien überdeckt wurde, starke Schwärzung als scharfes Bild der Bohrung (Fig. 3).

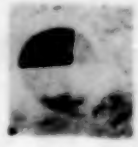


Fig. 3. Bild der Bohrung von E_2. Zwei über quer gelegte Aluminiumfolien vor der photographischen Platte (negativ).

Aus der Schwärzung bei verschiedenen Schichtdicken der zwischengeschalteten Folien ist auf Röntgenstrahlung mit der kurzwelligen Grenze von etwa 2,5 Å zu schließen. Die außerordentliche Intensität dieser Strahlung läßt vermuten, daß starke kontinuierliche Strahlung vorhanden ist, auch wenn die Grenze 2,5 Å im wesentlichen einer charakteristischen Emission entsprechen sollte.

Hier entsteht die Frage nach der Deutung des Kontinuums. Schon Lyman hat, was auch wir unterhalb 850 Å beobachten, in der ersten Veröffentlichung konstatiert, daß die Variation des Füllgases belanglos ist. Er hat den Zersetzungsprodukten des Glases eine wesentliche Rolle zugeschrieben. Anderson untersucht in der erwähnten Arbeit die spektrale Verteilung der Lichtquelle im Sichtbaren. Aus der Arbeit geht hervor, daß die Lichtquelle in Teilen des sichtbaren Spektralbereiches eine Verteilung wie ein schwarzer Körper hat, wobei die Intensitäten ein Vielfaches derer des zugehörigen schwarzen Körpers sind. Auch zeigt sich eine Verschiebung des Intensitätsmaximums nach kurzen Wellenlängen mit steigenden Spannungen. Wir nehmen an, daß das beschriebene Kontinuum oberhalb von etwa 500 Å einer Temperaturstrahlung der teils gasförmigen,

[1]) Hier endet bei der vorliegenden Justierung die photographische Platte. Mit einem Taschenspektroskop erkennt man die von Anderson untersuchte kontinuierliche Strahlung im Sichtbaren.

teils im Übergang zum gasförmigen Zustand befindlichen Materie entspricht. Unterhalb dieser Grenze wollen wir das kontinuierliche Spektrum als Elektronenbremsspektrum deuten. Man hat zu bedenken, daß die Elektronen in einem stark komprimierten vergasten Glas auf ihren freien Weglängen beschleunigt, dann aber immer wieder durch Stöße partiell oder ganz abgebremst werden, so daß häufige Abbremsung und Beschleunigung eintritt. Gestützt wird diese Deutung durch die alte Beobachtung, daß beim Funkendurchschlag durch unverdünnte Gase sogenannte Entladungsstrahlen, d. h. weiche Röntgenstrahlen, auftreten[1]). Diese Entladungsstrahlen, wie überhaupt die bei elektrischen Entladungen auftretenden Strahlen sind zuletzt eingehend untersucht von J. J. Thomson u. a.[2]). J. J. Thomson und Dauvillier finden auch in der Glimmentladung weiche Röntgenstrahlen und kontinuierliche „Schumann-Lyman-Strahlen". Es mag dahingestellt bleiben, ob die dort auftretende Röntgenstrahlung vor allem charakteristisch ist. Die ungeheuren bei unserer Lichtquelle zur Verwendung kommenden Stromdichten sind jedenfalls geeignet, um den in Gasentladungen beobachteten Effekt um mehrere Potenzen zu erhöhen und neben einer charakteristischen Strahlung auch starke Bremsstrahlung zu erzeugen.

Die Lichtstärke des Kontinuums war außerordentlich groß. Für einen Teil der Aufnahmen genügte eine Durchschlagsperiode. Zum Vergleich sei gesagt, daß Aufnahmen mit dem He-Kontinuum am selben Spektrographen fünfstündige Belichtungszeit erforderten. Sehr schöne gleichmäßige Aufnahmen mit wenigen Emissionslinien, besonders bei langen Wellenlängen, wurden bei Spannungen von etwas weniger als 50 kV und 30 Durchschlagsperioden erzielt. Fig. 4 zeigt einige der mit dem Kontinuum erhaltenen Aufnahmen.

Methodische Einzelheiten sind beim Arbeiten mit dem Kontinuum von Wichtigkeit. Hopfield und Dieke klagen über den Mangel an Eichlinien. Es seien deshalb die Absorptionslinien von Verunreinigungen, die es im übrigen bei der Ausmessung auszuschalten gilt, aufgezählt, gleichfalls die bei allen Absorptionsdrucken stark, jedoch nicht durch übermäßige Druckverbreiterung verschwommen erscheinenden Emissionslinien, die zur Eichung geeignet sind. Als Absorptionen treten absolut scharf auf die stärksten O I-Linien (bei 1300 und 1041 Å stark). Es treten ferner als

[1]) J. J. Thomson, Proc. Cambridge Phil. Soc. **10**, 74, 1899; **15**, 482, 1908. — [2]) J. J. Thomson, Phil. Mag. **48**, 1, 1924; **49**, 761, 1925; E. Laird, Journ. Opt. Soc. Amer. **13**, 39, 1926; A. Dauvillier, Journ. de phys. et le Radium **7**, 369, 1926; Phil. Mag. **2**, 1046, 1926.

schmale Absorptionslinien (zuweilen in Emission) auf die stärksten Si I-Linien und die stärksten Si II-Linien, so die bei 1260 Å und die oberhalb 1500 Å. Stark absorbierte die Lyman-Serie bis zum Gliede bei 949 Å. Von dieser sind die Linien 1215 und 1025 Å zur Eichung geeignet.

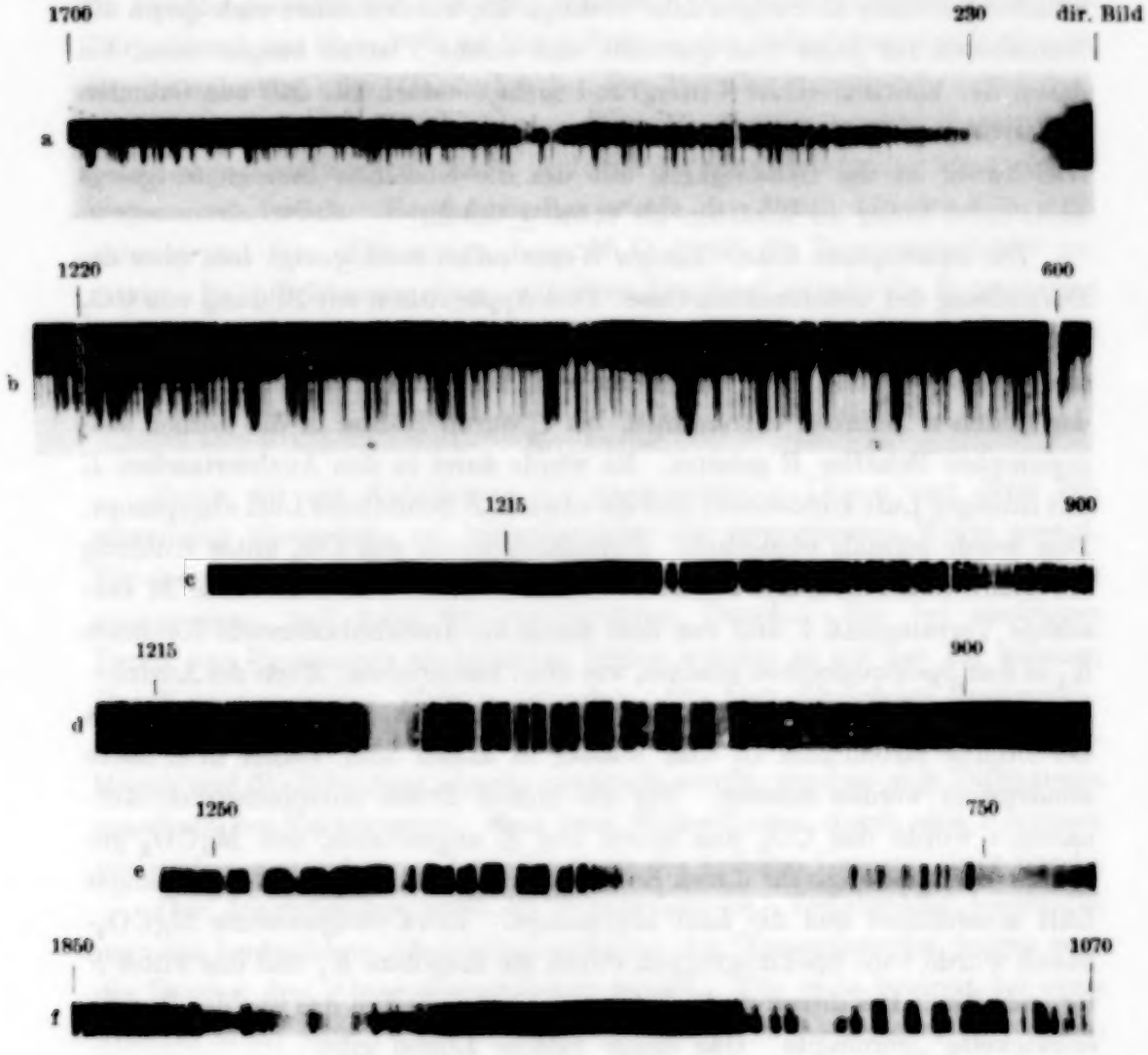


Fig. 4. Absorptionsaufnahmen. a) CO_2 bei niedrigem Druck, b) der mittlere Spektralbereich der Aufnahme a) vergrößert. In den unteren Teil von a) und b) ragt ein Vergleichsspektrum hinein. c) d) CO_2 bei höherem Druck, e) f) Wasser bei höheren Drucken.

Schwach waren auch die intensivsten C I-Linien zu sehen. Die Emissionen, die sich zur Eichung eignen, sind oberhalb 1600 Å Linien des von den zerstäubten Elektroden stammenden Al-Spektrums, zwei C IV-Linien bei 1550 Å, 5 Si III-Linien bei 1300 Å, die erste der O III-Linien bei 835 Å, die erste der O V-Linien bei 762 Å, O III-Linien bei 597 und 599 Å, 525, 395, 320 Å.

Scharfe Linien konnten mit einer Fehlergrenze von $\pm$ 0,03 Å gemessen werden. Natürlich erhöht eine Emission, die in die Nähe einer Absorption fällt, diesen Wert schon auf ein hohes Vielfaches. Der Vergleich verschiedener Platten, bei anderen Drucken aufgenommen, ist zur Ausschaltung solcher Störungen sehr wichtig. Es wurden daher viele (etwa 40) Aufnahmen für jedes Gas gemacht und solche Platten ausgemessen, bei denen der kontinuierliche Untergrund nicht so stark ist, daß aus Gründen der Überstrahlung Emissionen als solche nicht mehr erkannt werden. Gleichwohl ist die Genauigkeit, mit der die einzelnen Banden festgelegt sind, nicht höher zu schätzen als etwa $\pm$ 0,3 Å.

Die untersuchten Gase. Einige Worte sollen noch gesagt sein über die Darstellung der untersuchten Gase. Den Apparaturen zur Bildung von CO_2 und H_2O entsprechen in Fig. 2 durch Strichelung von der übrigen Apparatur die getrennten Teile. Für eine Reihe von Aufnahmen wurde das CO_2 einer der üblichen Bomben entnommen, bei *C* durch Hähne in die vorher ausgepumpten Behälter *B* geleitet. Es wurde dann in den Ausfriertaschen *E* mit flüssiger Luft kondensiert und die etwa in *B* befindliche Luft abgepumpt. Dies wurde oftmals wiederholt. Schließlich wurde das CO_2 unter Kühlung der Ausfriertaschen *E* mit Kohlensäureaceton in das mit Manometer *M* versehene Vorratsgefäß *V* und von dort durch die druckreduzierende Kapillare K_1 in den Spektrographen geleitet, wie oben beschrieben. Auch die Ausfriertaschen bei *A* wurden mit Kohlensäureaceton gekühlt, so daß etwa aus der Bombe strömendes Öl und Wasser in diesen oder vorher in *E* hätte kondensiert werden müssen. Für die hohem Druck entsprechenden Aufnahmen wurde das CO_2 aus einem vor *E* angesetzten, mit $MgCO_3$ gefüllten Verbrennungsrohr durch Erhitzen entwickelt, CO_2 dann mit flüssiger Luft kondensiert und die Luft abgepumpt. Etwa mitgerissener $MgCO_3$-Staub wurde vom Spektrographen durch die Kapillare K_1 und das Filter *F* ferngehalten. Bei diesen Aufnahmen zeigte es sich, daß das aus der Bombe entwickelte „gereinigte" Gas einige falsche Linien gibt.

Für die Erzeugung von Wasserdampf wurden statt der CO_2-Apparatur die mit *D* und *W* bezeichneten Glasteile angesetzt: ein Kolben *W* mit zweimal destilliertem, luftfreiem Wasser, aus dem der Wasserdampf unter gleichzeitigem Pumpen im Vakuum nach *D* destilliert wurde. Das Gefäß *D* wurde mit Kohlensäureacetonmischung auf konstanter Temperatur gehalten ($+$ 25 bis $-$ 40°). Von hier strömte der Dampf in den Spektrographen.

Für Vergleichsaufnahmen und Eichung wurde ein Gefäß mit He/Ne-Gemisch an die Apparatur angesetzt, auch wurde eine Aufnahme mit Luft gemacht.

Da die Belichtungszeiten kurz sind, können bei allen Aufnahmen erhebliche Ströme des zu untersuchenden Gases ohne Umstände in den Spektrographen geleitet und der gewünschte Absorptionsdruck mit den stets stark arbeitenden Pumpen hergestellt werden. (Bei 2 m Absorptionsweg ist der im Spektrographen zur Erzielung starker Absorption notwendige mittlere Partialdruck nur klein.) Es ist damit Störung der Aufnahmen durch etwaige Undichtigkeiten oder Gasausbrüche des Metalls weitgehend vermieden.

Der Druck der absorbierenden Gase im Spektrographen kann nicht genau angegeben werden. Er ist ja durch die ganze Länge des Absorptionsweges veränderlich. Reproduzierbar wurde der Druck bei den CO_2-Aufnahmen mit dem Manometer, beim H_2O durch die Temperaturbäder gemacht. Rohe Schätzung eines „mittleren Druckes" erlaubt die Betrachtung eines auf dem Spektrographen befindlichen kleinen Entladungsrohres, das auf Drucke von 10^{-3} bis $5 \cdot 10^{-1}$ mm schließen läßt.

Ergebnisse.

Bevor wir zur Aufzählung der ausgemessenen Linien und ihrer Beschreibung übergehen, sei folgendes über die angegebenen Werte gesagt. Für jedes Absorptionsgebiet der beiden Gase wurden drei bis fünf Platten ausgemessen, und zwar für verschiedenen Druck. Die bei niedrigem Druck von Emissionen überdeckten Linien wurden so auf den für höheren Druck ausgemessenen Platten gefunden. Die hier gebrachten Zusammenstellungen geben Mittelwerte für die Bandenmitten. Da über die Wellenlängen und Wellenzahlen einzeln gemittelt wurde, ergeben sich Differenzen innerhalb der Fehlergrenze. Sind zwei Wellenlängen, durch eine Klammer verbunden, angegeben, so bezeichnen sie die äußeren Grenzen einer Bande.

Das Absorptionsspektrum des Wasserdampfes. Zweckmäßig beschreibt man das beobachtete Absorptionsspektrum des Wasserdampfes, indem man die Banden drei Absorptionsgebieten zuteilt. Das erste beginnt bei etwa 1780 Å; es ist zum erstenmal von Leifson (a. a. O.) festgestellt worden.

Tabelle 1.

λ Å	ν cm⁻¹	λ Å	ν cm⁻¹
1770,5	56 480	1619,4	61 750
1754,6	57 000	1598,6	62 560
1739,2	57 500	1587,1	63 010
1715,3	58 300	1573,6	63 560
1694,8	58 980	1555,0	64 310
1680,5	59 510	1542,2	64 850
1658,5	60 300		
1642,1	60 900		

Man beobachtet eine kontinuierliche Absorption, mit der sich bei höheren Drucken kaum verschiebenden langwelligen Grenze von 1784,4 Å (6,92 Volt). Diese Grenze ist genau auf 0,03 Volt. Bei den höchsten untersuchen Drucken treten im Gebiet dieser kontinuierlichen Absorption außerordentlich breite, dabei verwaschene und sehr schwache Banden auf.

Tabelle 1 zeigt, daß diese Banden eine Breite bis zu 850 cm^{-1} haben. Es ist kaum möglich, sie einigermaßen genau festzulegen. Die Fehler, die bei einer Einordnung dieser Banden in eine Serie mit der konstanten Differenz von etwa 1300 cm^{-1} auftreten (Tabelle 2), liegen innerhalb der Beobachtungsmöglichkeiten. Es ist aber auch eine andere Einordnung denkbar.

Tabelle 2.

Die Werte (Bandenmitten) sind nicht die gemessenen, sondern berechnete derart, daß $\Delta\nu$ konstant wurde.

$\nu_{ber.}$ cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	$\nu_{ber.} - \nu_{gem.}$ cm^{-1}
56 770		+ 30
	1300	
58 070		+ 170
	1300	
59 370		+ 120
	1300	
60 670		+ 70
	1300	
61 970		− 190
	1300	
63 270		− 20
	1300	
64 570		− 10

Das zweite Absorptionsgebiet des Wassers zeigt zunächst eine kontinuierliche Absorption mit der langwelligen Grenze von 1340,5 Å (9,2 Volt). Die Grenze ist nicht scharf und nur auf $\pm$ 0,06 Volt sicher anzugeben. Leifson, der auch dieses Absorptionsgebiet schon mit dem Wasserstoffkontinuum gesehen hat, bezeichnet die Grenze des Absorptionsgebietes zu 1392 Å. Diese Grenze wurde auch bei höheren Drucken weder für die kontinuierliche Absorption gefunden, noch zeigten sich bei so großen Wellenlängen diskrete Banden dieses Spektralbereichs. Auch hier ist eine Folge (vgl. die ersten Banden der Tabelle 3, die die diskreten Banden dieses Spektralbereichs verzeichnet) breiter, prädissoziierter Banden dem Kontinuum überlagert.

Sie lassen sich in die Serie der Tabelle 4 einordnen mit einer konstanten Frequenzdifferenz von 800 cm^{-1}. Die beiden langwelligsten Banden sind schwach. Die Banden 78030 und 78830 cm^{-1} verschmelzen bei höheren Drucken. Es macht den Eindruck, als ob diese beiden Banden im Gegensatz zu den übrigen Gliedern der Serie eine besonders starke Druckverbreiterung zeigen.

Tabelle 3.

λ Å	ν cm^{-1}	Bemerkungen
1372,2	72 880	Sehr schwach.
1361,0	73 470	
1356,7	73 710	Schwach.
1346,2	74 290	
1340,6	74 590	
1332,2	75 060	
1324,2	75 540	
1317,7	75 890	
1309,3	76 380	
1306,3	76 560	
1297,3	77 080	
1291,0	77 460	
1283,9	77 890	
1279,0	78 180	
1270,8	78 690	
1267,1	78 920	
1256,9	79 560	
1253,1	79 810	
1244,1	80 380	
1242,8	80 470	
1240,7	80 600	Sehr scharfe Linien.
1238,1	80 770	
1224,0	81 700	Sehr stark.
1214,1	82 370	
1193,4	83 800	Nicht ganz sicher.
1191,4	83 940	
1197,7	83 490	
1190,2	84 020	
1176,9	84 980	
1170,1	85 470	
1152,0	86 810	
1148,6	87 070	
1133,4	88 230	Diese Bande liegt teilweise im Gebiet der nächsten Absorption.
1129,3	88 550	Stark, scharf.
1127,0	88 730	
1123,6	89 000	Schwach, ziemlich scharf
1120,4	89 250	
1116,4	89 580	Stark, scharf
1113,8	89 790	
1112,7	89 870	Schwach.
1111,8	89 940	
1098,4	91 040	Schwach, scharf
1095,1	91 320	Schwach.
1091,1	91 630	Sehr stark, scharf
1088,3	91 880	
1086,3	92 050	Schwach, nur eine Linie?
1083,9	92 260	
1077,7	92 800	Stark, prädissoziiert.
1074,4	93 080	
1059,2	94 410	Sehr stark. Ein Teil dieses Absorptionsgebietes scheint strukturiert mit der Frequenz 90 cm^{-1}.
1050,0	95 240	
1043,0	95 880	Schwach.
1040,9	96 080	

λ Å	ν cm^{-1}	Bemerkungen
1027,7	97 310	Sehr stark, scharf.
1013,3	98 690	Sehr stark, etwas verwaschen.
1005,0	99 500	Stark.
999,6	100 040	Schwach.
998,4	100 170	
996,0	100 400	Nicht ganz sicher, ob H_2O.
993,8	100 620	Nicht ganz sicher.
991,7	100 830	
981,1	101 930	Schwach.

Die ganze soeben beschriebene Serie erscheint erst bei höherenDrucken. Das Kontinuum dehnt sich mit stärkerem Druck vor allem nach langen Wellen aus, doch lag, wie schon gesagt, bei den höchsten untersuchten Drucken zwischen diesem und dem bei 1780 Å beginnenden Kontinuum ein Durchlässigkeitsbereich. Gehen wir im Absorptionsspektrum zu höheren Frequenzen weiter, so erscheint nach zwei sehr scharfen und intensiven Banden eine auch wieder bei kleinen Drucken sehr breite Serie. Die Intensität des ersten Gliedes ist sehr groß, doch nimmt die Stärke der Banden mit jedem Gliede bemerkenswert ab. Diese Serie, mit einer Frequenzdifferenz von 1600 cm^{-1} beginnend, ist in Tabelle 5 verzeichnet. Die Genauigkeit ist bei einer Breite der Banden bis zu 700 cm^{-1} befriedigend.

Tabelle 4. Bandenmitten.

$\nu_{ber.}$ cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	$\nu_{ber.} - \nu_{gem.}$ cm^{-1}
73 230		
	800	+ 50
74 030	800	+ 30
74 830	800	0
75 630	800	— 90
76 430	800	— 40
77 230	800	— 40
78 030	800	— 10
78 830	800	+ 20
79 630	800	— 60
80 430		0

Tabelle 5. Bandenmitten.

$\nu_{ber.}$ cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	$\nu_{ber.} - \nu_{gem.}$ cm^{-1}
82 090		
	1600	+ 50
83 690	1580	— 70
85 270	1560	+ 40
86 830	1540	— 110
88 370		+ 140

Auf diese Serie mit der Frequenz 1600 cm^{-1} folgt eine Reihe von verwaschenen, zum Teil auch scharfen Banden. Es ist nicht möglich gewesen, diese in Serien einzuordnen. Kontinuierliche Absorption beginnt bei 957 Å (12,9 $\pm$ 0,1 Volt). Die große hier für die kontinuierliche Absorption angegebene Fehlergrenze hat folgenden Grund. Bei 13 Volt tritt eine dem Kontinuum eigentümliche, vom untersuchten Gas unabhängige Absorption auf. Es könnte sein, daß die Überdeckung des Wasserkontinuums mit diesem Kontinuum gerade bei niedrigen Drucken das Bild fälscht. Bei höheren Drucken dehnt sich das bei 12,9 Volt gefundene Kontinuum des Wasserdampfes nach beiden Seiten der Wellenlängenskale stark aus. Bei den höchsten untersuchten Drucken wurde unterhalb 12 Volt alles Licht absorbiert. Bei 12,00 $\pm$ 0,05 Volt liegt bei diesen hohen Drucken ziemlich scharf die Grenze eines Durchlässigkeitsbereichs, der sich nach langen Wellen bis etwa 1235 Å hin (10 Volt) erstreckt. Henning gibt als Grenze der kontinuierlichen Absorption mit Vorbehalt 1000 Å = 12,4 Volt.

Die im Gebiet des He-Kontinuums liegenden schwachen prädissoziierten Banden des Wasserdampfes, die von Henning gefunden wurden, beobachtete man auch hier, jedoch eignet sich das linienreiche Emissionskontinuum nicht zu ihrer Ausmessung. Der Beginn kontinuierlicher Absorption wurde zu 16,7 Volt bestimmt (Henning: 16,5 Volt). Dieser Wert ist nur auf einige Zehntel Volt genau, denn es scheint, als ob das scharfe Einsetzen der kontinuierlichen Absorption, von dem Henning spricht, durch Überlagerung von selektiver und kontinuierlicher Absorption vorgetäuscht wird. Ein zweites Absorptionskontinuum, dessen Ausmessung gleich ungenau ist, beginnt mit einer langwelligen Grenze von 17,8 Volt. Starke Absorption des Wassers wird kurzwellig von 20,9 Volt beobachtet. Es scheint sich hier jedoch allein um diskrete Banden zu handeln. Als langwellige Grenze eines starken Kontinuums hat man 24,5 Volt. Die weiter kurzwellig liegenden Absorptionen — man beobachtet diskrete und kontinuierliche Absorption, die alle ziemlich schwach sind — können nicht ohne sehr große Fehlergrenzen festgelegt werden. Sie werden von den bei langen Wellenlängen beginnenden kontinuierlichen Absorptionen überdeckt. Es wird deshalb auf Wiedergabe solcher Werte verzichtet. Bei einer Photometrierung der Platten würden sich sicher weitere Aussagen über die kurzwellig liegenden Spektren machen lassen.

Das Absorptionsspektrum der Kohlensäure. Das von Leifson gemessene Absorptionsgebiet des Kohlendioxyds bei 1700 Å wurde bei den untersuchten niedrigen Drucken nicht gefunden. Das von uns beobachtete Absorptionsspektrum von CO_2 beschreiben wir durch eine Einteilung in zwei

Absorptionsgebiete, wovon eines sich von 1170 Å nach kurzen Wellen hin erstreckt, bis zu einem bei ~ 957 Å gelegenen Absorptionskontinuum. Das zweite Absorptionsgebiet beginnt am kurzwelligen Ende dieses Kontinuums. Die Banden des ersten Gebietes werden durch Tabelle 6 wiedergegeben.

Man beobachtet die starke Serie der Tabelle 7 mit der Frequenz von etwa 1170 cm^{-1}. Ihr erstes Glied ist der Intensität nach als 00-Bande anzusprechen. Wenn bei hohen Drucken vor dieser Bande eine Bande bei 90660 cm^{-1} auftritt, die dem Serienabstand nach in die Serie einzuordnen wäre, so muß man der abrupten Änderung der Intensität wegen doch auf solche Einordnung verzichten. Die zweite Serie der Tabelle 7 mit der Frequenz von etwa 1260 cm^{-1} von wesentlich kleinerer Intensität wird in den

Tabelle 6.

λ Å	ν cm^{-1}	Bemerkungen
1174,3	85 160	Erst bei hohem Druck.
1173,5	85 210	
1165,0	85 830	" " " "
1157,4	86 400	" " " "
1156,3	86 480	
1149,4	87 000	Erst bei hohem Druck. Mitte: 1148,9 Å; 87 040 cm^{-1}.
1148,3	87 090	
1143,1	87 480	Erst bei hohem Druck. Bandenmitte: 1139,9 Å, 87 730 cm^{-1}.
1139,5	87 760	
1135,7	88 050	Erst bei hohem Druck.
1133,3	88 240	
1130,4	88 470	Bei kleinem Druck verwaschen, bei hohem sehr breit.
1127,4	88 710	
1121,4	89 180	Bandenmitte: 1120,8 Å; 89 220 cm^{-1}.
1120,3	89 260	
1111,9	89 940	Bei hohem Druck, verwaschen.
1105,6	90 450	Erst bei hohem Druck, verwaschen.
1103,1	90 660	
1098,8	91 010	Erst bei sehr hohem Druck, breit.
1096,6	91 190	
1092,9	91 500	
1090,4	91 710	
1088,6	91 870	
1083,0	92 330	
1080,4	92 560	
1075,8	92 950	
1073,4	93 160	
1071,1	93 360	
1068,4	93 600	
1063,8	94 010	
1061,1	94 250	
1054,5	94 840	
1048,2	95 410	
1042,1	95 960	
1039,4	96 220	

λ Å	ν cm⁻¹	Bemerkungen
1036,4	96 490	
1034,9	96 620	
1034,9	96 620	Hier fallen Linien zweier Serien zusammen.
1034,6	96 650	
1027,5	97 330	
1020,8	97 960	
1013,9	98 630	
1011,3	98 880	
1007,8	99 230	Bei kleinem Druck breit und verwaschen.
1003,2	99 690	
999,8	100 030	Im Gebiet 995,3/990,9 Å wird auch bei kleinen
994,5	100 550	Drucken kontinuierlich absorbiert.
992,7	100 740	Nicht ganz sicher.
991,1	100 900	
988,5	101 160	
987,2	101 300	
982,9	101 740	
981,4	101 890	
979,4	102 110	
969,4	103 150	
964,2	103 720	
960,8	104 090	
958,6	104 320	
956,5	104 550	Vielleicht nur eine Linie!
955,2	104 690	
926,6	107 930	Im Kontinuum.
922,6	108 390	

Lücken der ersten Serie beobachtet. Eine dritte Serie (breite Serie; Tabelle 8) beginnt mit einem Gliede bei 1034 Å. Die Frequenz dieser Serie beträgt etwa 1300 cm^{-1}. Diese Serie zeigt bei steigendem Druck außerordentliche Verbreiterung. Die ihr angehörende Bande 1007,8 Å (99230 cm^{-1}; 12,24 Volt) ist schon bei kleinen Drucken breit und verwaschen. Man muß annehmen, daß hier eine Prädissoziationsstelle liegt.

Tabelle 7. Bandenmitten.

Starke Serie		Schwache Serie		Unterschied der Glieder beider Serien cm^{-1}
ν cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	ν cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	
91 870		92 330		460
	1190		1270	
93 060		93 600		540
	1190		1240	
94 250		94 840		590
	1160		1250	
95 410		96 090		680
	1150		1240	
96 560		97 330		770
			1300	
		(98 630)		

Bei 1130 und 1120 Å liegen zwei Banden (10,93 und 9,75 Volt), die offenbar wegen ihrer Verwaschenheit bei kleinen Drucken ebenfalls einer Prädissoziationsstelle entsprechen. Bei hohen Drucken zeigen diese Banden

Tabelle 8. Bandenmitten.

Breite Serie		Beginn zweier Serien			
		stark		schwach	
ν cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	ν cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	ν cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}
96 640		85 190		85 830	
	1320		1250		1210
97 960		86 440		87 040	
	1270		1290		1110
99 230		87 730		88 150	
	1320				
100 550					
	1270				
101 820					
	1330				
(103 150)					

eine außergewöhnliche Verbreiterung und Stärke (Überdeckung eines Frequenzbereichs von 2200 cm^{-1}, 0,3 Volt). Es gelang nicht, sie einer Serie zuzuordnen. Bei hohen Drucken treten vor den bisher aufgeführten Banden eine Reihe von Absorptionen auf, von denen die ersten sechs als vermutlicher Beginn zweier Serien zusammengefaßt werden konnten (Tabelle 8). Stark erscheinen die Banden 85190 cm^{-1}, ..., schwach die Banden 85830 cm^{-1}, ... Bei 957 Å (12,9 $\pm$ 0,1 Volt) — wegen der Fehlergrenze vgl. das bei H_2O Gesagte — beginnt kontinuierliche Absorption, deren langwellige Grenze sich mit steigendem Druck ziemlich scharf nach 1028,8 Å (11,99 $\pm$ 0,03 Volt) verschiebt. Bei weiter gesteigertem Druck verschiebt sich die Grenze unscharf weiter ins Langwellige. Henning, der betont, daß hier das He-Kontinuum schon schlecht sei, findet kontinuierliche Absorption mit der langwelligen Grenze 12,0 Volt. Bei den höchsten untersuchten Drucken absorbierte die Kohlensäure alles Licht oberhalb von etwa 12 Volt[1]).

Das zweite beobachtete Absorptionsgebiet von CO_2 umfaßt ungefähr den Wellenlängenbereich des He-Kontinuums. Wie erwähnt, ist es hier schon von Henning untersucht und gedeutet worden. In der Tabelle 9 sind die von Henning auf seiner vollständigsten Platte 57 ausgemessenen Banden (violette Kanten) mit unseren Werten (Bandenmitten) zusammengestellt.

Henning konnte die meisten der auftretenden Banden zwei Schwingungsserien und einer doppelten Rydberg-Serie zuordnen. In der Tabelle 10 für die beiden Schwingungsserien sind die Werte Hennings mit unseren verglichen. Einige Glieder sind diesen Serien der passenden Frequenz

[1]) Es ist überraschend, daß die Kontinua von H_2O und CO_2 in diesem Gebiet fast gleichen Verlauf haben. Daß die langwellig von 960 Å beobachtete kontinuierliche Absorption wirklich von den untersuchten Gasen herrührt, wurde durch Vergleichsaufnahmen sichergestellt.

Tabelle 9.

Henning, Platte 57 violette Kanten Å	Bandenmitten Å	ν cm^{-1}	Bemerkungen
	832,1	120 180	
	827,8	120 800	
	824,4	121 310	
	820,6	121 870	
	816,7	122 460	
	813,6	122 900	
	810,4	123 410	Nicht ganz sicher, ob CO_2
	807,5	123 840	" " " " "
803,9	804,8	124 260	" " " " "
800,3[1])	801,9	124 710	
794,2	795,3	125 740	
786,7	788,4	126 850	
	787,1	127 040	
	784,9	127 400	
779,6	780,6	128 120	
777,6	778,1	128 520	
	775,0	129 030	
772,9	773,8	129 230	
770,6	771,5	129 630	
767,1	766,9	130 400	
763,9	765,0	130 720	
760,0			
758,2			Hier starke O V-Emission
753,6	754,2	132 580	
751,6	752,7	132 860	
747,4	747,8	133 720	
745,1	745,7	134 090	
741,3	742,1	134 750	
739,5	739,6	135 210	
734,4	735,5	135 960	
733,3	733,7	136 300	
729,2	729,5	137 090	
727,3	727,8	137 400	
724,9	726,6	137 620	
723,3			
721,5	721,9	138 520	Vielleicht eine um Emission liegende Absorption.
720,0	720,6	138 780	
717,1	717,5	139 370	
715,8[2])	715,4	139 780	
709,7	710,3	140 790	
706,6	706,9	141 460	
701,9	702,3	142 380	
700,2	700,7	142 740	
697,4	697,8	143 310	
696,3	696,7	143 540	
693,8	694,8	143 950	
692,1	692,6	144 390	
691,0	691,4	144 630	

[1]) Bei Henning ist die Frequenz offenbar verdruckt. — [2]) Statt 725,8 bei Henning?

und der Druckabhängigkeit wegen neu zugeordnet. Von Henning gemessene Banden, die den Serien neu hinzugefügt sind, sind mit Klammern versehen. Es sind dies in der ersten Serie zwei sehr schwache, verwaschene, erst bei hohem Druck erkennbare Banden. Die Rydberg-Serie ist zum Zweck der Platzersparnis nicht noch einmal angegeben. Die Übereinstimmung mit den Henningschen Werten ist gut.

Tabelle 10.

Henning Platte 57 (violette Kanten) ν cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}	Bandenmitten ν cm^{-1}	$\Delta\nu$ cm^{-1}
	Erste Serie.		
(124 950)		124 710	1030 } 2 × 1120
(125 960)	1010	125 740	1210 }
127 110	1150	126 950	1170
128 270	1160	128 120	1110
129 380	1110	129 230	1170
130 360	980 } 2 × 1100	130 400	— } 2 × 1090
131 580	1220 }	—	— }
132 700	1120	132 580	1140
133 800	1100	133 720	1030
134 900	1100	134 750	
	Zweite Serie.		
—		127 400	1120
128 600	1170 }	128 520	1110
129 770	1140 } Mittel 1100	129 630	1090
130 910	980 }	130 720	— } 3 × 1120
131 890	1160	—	— }
133 050	1160	—	— }
134 210	1010 } 2 × 1080	134 090	1120
135 220	1150 }	135 210	1090
(136 370)		136 300	

Es wurden drei Kontinua in diesem Gebiet beobachtet, das erste, einen kleinen Frequenzbereich umfassende, mit einer ziemlich scharfen kurzwelligen Grenze von 760,5 Å (16,23 ± 0,03 Volt). Das zweite Kontinuum, nicht sehr intensiv, schließt sich an die Rydberg-Serie als Ionisationskontinuum an. Das dritte Kontinuum hat wieder erhebliche Intensität. Seine langwellige Grenze liegt bei 674,4 Å (18,3 ± 0,1 Volt). Henning konnte die beobachtete kontinuierliche Absorption nicht in diese drei Kontinua zerlegen. Er gab durch Extrapolation der Rydberg-Serie als Ionisierungsspannung des ihr entsprechenden inneren Elektrons: 18,00 ± 0,03 Volt. Die gemessene langwellige Grenze beträgt: 684,4 Å (146 100 cm^{-1} ± 200 cm^{-1}, 18,03 ± 0,03 Volt) in guter Übereinstimmung. Bei hohen Drucken, wo das Kontinuum bei 760,5 Å sie schon überdeckt, treten noch

einige Banden vor den eben besprochenen dieses Absorptionsgebietes auf. Sie stellen vielleicht den Beginn von zwei Schwingungsserien dar. Unterhalb des Wellenlängenbereiches des He-Kontinuums wurden keine starken scharfen Banden gefunden. Bei ziemlich genau 600 Å (20,6 ± 0,2 Volt) beginnt kontinuierliche Absorption. Im übrigen gilt für die weiter kurzwellig gelegenen Banden und Kontinua das oben beim Wasser über die Überdeckung mit langwelliger beginnenden Kontinua Gesagte.

Absorptionen anderer Gase. Es treten außer den oben besprochenen Absorptionslinien, die bei allen Aufnahmen erscheinen und nicht dem untersuchten Gas angehören, eine Reihe scharfer Linien und eine Zahl von kontinuierlichen Spektren auf, die wir hier teilweise zusammenstellen. Bei 13,00 ± 0,02 Volt beginnt eine kontinuierliche Absorption (O_2^+?). Eine kontinuierliche Absorption bei 13,51 ± 0,01 Volt wird wohl sowohl dem Kontinuum der in Absorption erscheinenden Lyman-Serie als dem ebenfalls absorbierenden Sauerstoffatom zugehören. Unterhalb von 400 Å gibt es eine Reihe scharfer starker Linien, die nicht mit den in Betracht kommenden Emissionslinien der Atome und Ionen von Si, O, C identifiziert werden konnten. Vielleicht handelt es sich um Quantensprünge innerer Elektronen oder Übergänge aus dem Grundzustand des Atoms zu Anregungszuständen der Ionen (Tabelle 11). Die Tabelle 12 verzeichnet einige der kontinuierlichen Absorptionen bei kurzen Wellenlängen. Eine Absorptionsaufnahme mit Luft konnte keine völlige Klarheit über die Natur des absorbierenden Stoffes (es wurde der in der Lichtquelle erzeugte Sauerstoff als Träger der Absorption vermutet) geben. Bei dieser Aufnahme mit Luft zeigte es sich, daß keine besonders starke Absorption in der Gegend von 544 Å liegt, in der nach Ladenburgs[1]) Darstellung der Dispersion von Sauerstoff eine Absorptionsbande zu erwarten wäre. Vielmehr tritt starke Absorption unterhalb von etwa 470 Å auf. Weitere Aufnahmen wären hier erforderlich, um eingehendere Aussagen zu machen.

Tabelle 11.

λ Å	
394,3	Stark.
386,8	Sehr scharf, stark.
384,8	Sehr stark, vielleicht eine Linie. Liegt um C IV-Emission.
383,4	
381,1	Außerordentlich stark.
343,0	Schwach.
270,5	Stark und breit.

[1]) R. Ladenburg, Phys. Rev. **40**, 1018, 1932.

Tabelle 12.

λ Å	Volt	
593,5	20,79	Langwellige Grenzen kontinuierlicher Absorption.
505,6	24,41	
474,1	26,03	Breites Gebiet, Mitte, schwach.
449,0	27,48	Breites Gebiet, stark, strukturiert, Mitte.
432,5	28,53	Diskrete Bande, stark, Mitte.
371,6	33,21	Beginn einer kontinuierlichen Absorption, stark.

Besprechung.

Wir besprechen die erhaltenen Ergebnisse, indem wir zunächst auf die Absorption des Wasserdampfes bei 1780 Å eingehen. Die kontinuierliche Absorption der langwelligen Grenze von 6,9 Volt kann als Absorption in eine Abstoßungskurve gedeutet werden, die der Dissoziation $H_2O \rightarrow OH + O$ mit der Grenze von 5,0 Volt entspricht. Die Differenz von 1,9 Volt

Fig. 5. Potentialkurvenschema.

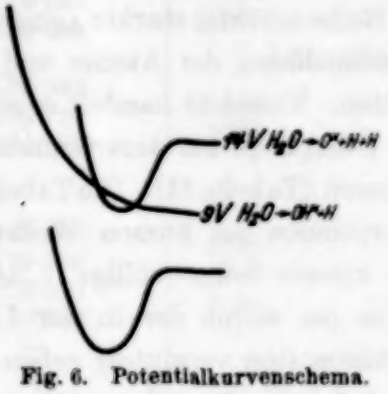


Fig. 6. Potentialkurvenschema.

zwischen beobachteter Grenze der kontinuierlichen Absorption und asymptotischem Termwert weist darauf hin, daß die Abstoßungskurve schon über dem Minimum des Grundzustandes steil verläuft (Fig. 5)[1]).

Hierfür spricht auch die mit steigendem Druck nur nach kurzen Wellenlängen erfolgende Ausdehnung des Kontinuums. Andererseits wäre aber auch daran zu denken, daß die OH-Partikel Schwingungsenergie erhält. Die schwachen unscharfen Banden der Frequenz von etwa 1300 cm^{-1} entsprechen dann Prädissoziationen in diese Abstoßungskurve. Aussagen über die Prädissoziationsstelle sind bei der Schwäche und Breite der Banden kaum möglich. Die Schwingungsfrequenz von 1300 cm^{-1} mag der 1600 cm^{-1}-Schwingung des Grundzustandes entsprechen.

[1]) Die Potentialkurvendarstellung bei mehratomigen Molekülen bedeutet natürlich eine grobe Vereinfachung.

Das auftretende kontinuierliche Spektrum des nächsten Spektralbereichs zeigte bei allen Drucken eine Grenze von 1340 Å (9,2 Volt). Die Deutung der ziemlich langen diffusen Serie der Frequenz 800 cm^{-1} muß wohl ebenfalls durch Prädissoziation in eine Abstoßungskurve gegeben werden. Als Abstoßungskurve kommt hier nur die zu $H_2O \rightarrow OH^* + H$ führende (9 Volt, $D_{H_2O} = 5{,}0$ Volt, $OH^* = 4{,}0$ Volt entsprechend $^2\Sigma^+$) in Betracht. Durch direkte Absorption in diese Kurve vom Grundzustand aus wird dann das auftretende Kontinuum erklärlich (Fig. 6).

Die sehr kleine Frequenz der Schwingung weist auf stark gelockerte Bindung hin, selbst wenn sie, was wir annehmen, der kleinsten Frequenz des Grundzustandes entspricht. Andererseits zeigt sich, daß die Anharmonizität der Bandenserie noch kaum zu merken ist. Wir müssen demnach von der Seriengrenze noch weit entfernt sein. Nehmen wir diese zu 14,2 Volt gemäß dem Prozeß: $H_2O \rightarrow O^* + H + H$ ($D_{H_2O} = 5{,}0$ Volt, $D_{OH} = 4{,}9$ Volt; O-Term $^1S = 4{,}3$ Volt), so sind wir mit der Beobachtung im Einklang.

Die beiden Absorptionsgebiete bei 6,9 und 9,2 Volt stehen, wie Smyth und Mueller[1]) aus den von Leifson gegebenen Daten schließen, möglicherweise in Beziehung zu den von Lozier[2]) gefundenen kritischen Potentialen, bei denen Wasserdampf durch Elektronenstoß negative H-Ionen bildet. Lozier findet mit Elektronenstoß scharf definierte Potentiale dieser Art bei 6,6 und 8,8 Volt. Die bei 6,6 Volt auftretenden Ionen zeigen eine kinetische Energie von 1,5 Volt, die bei 8,8 Volt Elektronengeschwindigkeit erscheinenden Ionen haben 3,2 Volt kinetische Energie. Wir nehmen an, daß die der Dissoziation des Wassers durch Elektronenstoß mit 6,6 und 8,8 Volt entsprechenden Prozesse auch durch Lichtabsorption durchführbar sind. In den oberhalb 6,9 und 9,2 Volt prädissoziierenden Banden haben wir demnach Banden vor uns, die in $H + OH$ bzw. $H + OH^*$ prädissoziieren. Wird dieser Prozeß durch Elektronenstoß so vorgenommen, daß das stoßende Elektron praktisch seine ganze Energie verliert, so kann es vom H-Atom eingefangen werden und H^- bilden. Wo die Prädissoziationsstelle der beiden von uns gefundenen Absorptionsgebiete liegt, ist schwer zu sagen. Der Beginn dieser Gebiete entspricht recht gut den Lozierschen Werten.

Der beim Wasser gefundene Bandenzug mit der Anfangsfrequenz 1600 cm^{-1} zeigt eine in der Intensität stark abnehmende Serie breiter verwaschener Banden, ohne daß im Absorptionsbereich der Folge kontinuier-

---

[1]) H. D. Smyth u. D. W. Mueller, Phys. Rev. **43**, 116, 1933. — [2]) W. W. Lozier, ebenda **36**, 1417, 1930.

liche Absorption auftritt. Da langwellig von der ersten Bande kein Glied der Serie gefunden wird, ist diese (10,13 Volt) als Nullnull-Bande zu bezeichnen. Die starke Abnahme in der Intensität der Banden deutet darauf hin, daß das Potentialminimum des angeregten Zustandes über dem Minimum der Potentialkurve des Grundzustandes liegt (vgl. Fig. 7).

Auch die Serienfrequenz von etwa 1600 cm^{-1}, die offenbar wieder der 1600 cm^{-1}-Schwingung des Grundzustandes entspricht, weist auf ungeänderte Bindung hin. Die Verwaschenheit und Breite der Banden bei kleinem Druck muß wieder durch Prädissoziation in eine Abstoßungskurve erklärt werden.

Für das oberhalb 12 Volt und das bei 16,7 Volt gefundene Kontinuum wird auf Hennings Arbeit verwiesen. Ob die bei 17,8 Volt beobachtete kontinuierliche Absorption der von Mulliken[1]) vorausgesagten dritten Ionisierungsstufe (2 *pa*-Elektron) entspricht, sei dahingestellt.

Wir kommen nunmehr auf die bei der Kohlensäure gefundenen Serien zu sprechen. Eine eindeutige Erklärung für die beiden Serien der Tabelle 7 scheint bisher nicht möglich. Denkbar wäre folgende Erklärung: Beide Serien entsprechen einem Übergang vom schwingungslosen Grundzustand; die starke Serie führt zu einem Elektronenzustand, in dem eine Folge totalsymmetrischer Schwingungen angeregt ist, die schwache Serie enthält außer einer Folge totalsymmetrischer Schwingungen noch eine zweifache Anregung der Knickschwingung. Die hiernach sehr kleine Frequenz der entarteten Schwingung im oberen Zustande kann durch besondere Verhältnisse bei der Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Schwingungsbewegung bedingt sein[2]). Vielleicht gehören auch die Banden der Tabelle 8 zu dem durch Tabelle 7 gekennzeichneten Elektronensprung[3]), doch ist dies für die erste Serie der Tabelle 8 kaum anzunehmen. Smyth[4]) fand Emissionsbanden mit der Frequenz von 1135 cm^{-1}, deren Ausgangsniveaus von Smyth und Henning wegen der gleichen Frequenz (die auch oben verzeichneten Absorptionsserien haben einen Abstand von etwa 1120 cm^{-1}, Tabelle 10) mit den von Henning oberhalb 15 Volt durch Absorption erreichten Niveaus in Beziehung gebracht werden. Diese Zuordnung ist, nachdem hier bei längeren Wellenlängen eine Serie mit innerhalb der Fehlergrenzen gleicher Frequenz gefunden wurde, nicht mehr eindeutig. Die beiden im Gebiet auftretenden Prädissoziationsstellen bei 10 und 12,2 Volt erlauben keine genauere

---

[1]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **40**, 55, 1932. — [2]) Siehe eine demnächst in der ZS. f. Phys. erscheinende Arbeit von R. Renner. — [3]) Die Elektronenanregung allein ist durch die Nullnull-Bande der starken Serie der Tabelle 7 zu 11,34 Volt gegeben. — [4]) H. D. Smyth, Phys. Rev. **38**, 2000, 1931.

Übersicht über die Bindungsverhältnisse beim CO_2 in diesem Absorptionsbereich. Über das bei $12{,}9 \pm 0{,}1$ Volt beginnende Kontinuum, über das schon oben gesprochen wurde, ist nichts weiter hinzuzufügen.

Im Gebiet des He-Kontinuums hat Henning die Züge des Absorptionsspektrums von CO_2 geklärt. Die seinen Schwingungsserien neu zugeordneten Banden bestätigen seine Einordnung. Doch scheint es, daß man den

Fig. 7. Potentialkurvenschema.

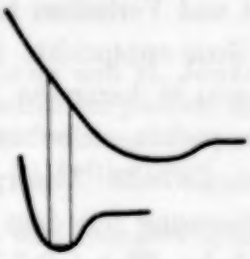


Fig. 8. Potentialkurvenschema.

diesen Schwingungsserien zugehörigen Elektronensprung nicht angeben kann, wie Henning das versucht, da die Schwingungsserie mit steigenden Wellenzahlen an Intensität gewinnt; auch von den neu zugeordneten Banden kann keine als Nullnull-Bande angesehen werden. Eine interessante Beobachtung, deren Erklärung aussteht, ist die außerordentliche Intensitätszunahme zweier Glieder der Schwingungsserien an der Grenze des neu gefundenen ersten Absorptionskontinuums (16,2 Volt). Die Ausmessung der drei Kontinua in diesem Spektralgebiet ist wohl das wichtigste dort für die Kohlensäure neu erhaltene Ergebnis. Das erste Kontinuum, das geringe Ausdehnung und eine scharfe kurzwellige Grenze zeigt, muß als Absorption zu einem schwach gebundenen Elektronenzustand gedeutet werden[1]), wie das Fig. 8 veranschaulicht.

Daß von einer Fluktuation der Intensität nichts zu merken ist, nimmt bei der Überlagerung von kontinuierlicher und selektiver Absorption nicht wunder.

Zu welchem Dissoziationsprodukt der angeregte Elektronenzustand führt, kann nicht gesagt werden. CO hat in dem Gebiet um 10 Volt zahlreiche Niveaus. Das zweite Kontinuum, dessen langwellige Grenze mit der aus der Rydberg-Serie berechneten Ionisierungsspannung übereinstimmt, stellt wohl fraglos das Ionisierungskontinuum des inneren Elektrons dar, durch dessen Anregung die Rydberg-Serie entsteht. Über das dritte Absorptionskontinuum ist nichts zu sagen. Auch die am langwelligen Ende dieses ganzen Absorptionsbereichs neu gefundenen Banden (vgl. Tabelle 6)

[1]) Vgl. H. Kuhn, ZS f. Phys. **63**. 458, 1930.

lassen keine sichere Deutung zu. Vielleicht handelt es sich um Übergänge von angeregten Niveaus des Grundzustandes zu den den beiden langen Schwingungsserien entsprechenden Niveaus.

Gesucht wurde nach einem langwelligeren Gliede der Rydberg-Serie (durch Extrapolation der Serie), das in der Gegend der Ionisierungsspannung zu erwarten wäre. Es wurde keine Bande beobachtet, die nach Intensität und Verhalten bei verändertem Druck den übrigen Gliedern der Rydberg-Serie entspricht. Es ist das verständlich, wenn man bedenkt, daß Absorptionen in kernnahe Bahnen unbedingt gestört sein müssen, so daß sowohl Frequenzverschiebungen als Aufspaltungen der Niveaus vorkommen. Die kontinuierliche Absorption bei $20{,}6 \pm 0{,}2$ Volt ist in recht guter Übereinstimmung mit dem von Smyth und Stückelberg[1]) durch Elektronenstoß bei $20{,}4 \pm 0{,}7$ Volt gefundenen Dissoziationsprozeß:

$$CO_2 \rightarrow CO^+ + O.$$

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. J. Franck, danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit, für das wohlwollende Interesse an ihrer Durchführung und die stete Hilfe, die er mir zuteil werden ließ.

Auch danke ich Fräulein Prof. Dr. H. Sponer und Herrn Privatdozent Dr. G. Cario für wertvollen Rat.

Göttingen, II. Phys. Institut, im Oktober 1933.

---

[1]) H. D. Smyth u. E. C. G. Stückelberg, Phys. Rev. **36**, 472, 1930.

Über die diamagnetische Suszeptibilität der Atome.

Von **Paul Gombás** in Budapest.

(Eingegangen am 27. Oktober 1933.)

Es wird nach der statistischen Methode von W. Lenz und H. Jensen für die diamagnetische Suszeptibilität der Atome eine Formel hergeleitet, die mit der Erfahrung und mit anderen theoretischen Resultaten verglichen wird. Die Übereinstimmung mit der Erfahrung ist befriedigend.

Wie bekannt, erhält man nach der Theorie von Langevin und Pauli die diamagnetische Suszeptibilität der Atome durch folgende Formel:

$$-\chi_{at} = \frac{\varepsilon^2 L}{6 m c^2} \overline{r^2}. \tag{1}$$

Sommerfeld bestimmte $\overline{r^2}$ mit Hilfe der asymptotischen Lösung der Thomas-Fermischen Differentialgleichung und leitete für χ_{at} folgende Formeln ab[1]):

a) für das neutrale Atom

$$-\chi_{at} = 3{,}1\, Z^{1/3}\, 10^{-6}, \tag{2}$$

b) für das positive Ion

$$-\chi_{at} = 3{,}1\,(Z^{1/3} - 1{,}84\,\sigma^{1/3})\, 10^{-6}; \tag{2'}$$

Z ist die Ordnungszahl der Atome, σ bedeutet die Anzahl der zur Neutralisierung fehlenden Elektronen.

Die Formel (2) gibt viel zu große Werte. Auch (2') gibt immer noch zu große Werte, nur für höhere Ionen erhält man gute Übereinstimmung mit der Erfahrung. Die Ursache, weshalb die Thomas-Fermi-Methode für $-\chi_{at}$ zu große Werte liefert, liegt offenbar darin, daß die im neutralen Atom nach Thomas und Fermi gültige Ladungsdichte im Unendlichen ziemlich langsam, nämlich wie aus Sommerfelds asymptotischer Lösung folgt, wie $1/r^3$ verschwindet. Bei der Mittelung von r^2 werden die vom Atomkern weit entfernten Gebiete stark in Betracht gezogen und dies ist der Grund — worauf Sommerfeld hinwies[2]) —, weshalb die Thomas-Fermische Ladungsverteilung hier keine so guten Resultate liefert wie

---

[1]) A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **78**, 283, 1932. — [2]) A. Sommerfeld, l. c.

bei anderen Problemen. Beim positiven Ion liegen die Verhältnisse günstiger, denn in dem Thomas-Fermischen Modell für positive Ionen reicht die Ladungsdichte nicht ins Unendliche, sondern ist auf eine Kugel mit endlichem Radius beschränkt.

Wenn man also zu einem solchen statistischen Modell übergehen würde, in welchem die Elektronendichte im Unendlichen schneller als bei Thomas und Fermi verschwindet, so könnte man hoffen, eine für den Diamagnetismus mit der Erfahrung besser übereinstimmende Formel herzuleiten. Ein solches Modell geben W. Lenz[1]) und H. Jensen[2]). Wir schließen uns im folgenden der Methode dieser Autoren an. Die Vorteile dieser Methode sind, daß hier die Elektronendichte in den äußeren Gebieten des Atoms exponentiell abfällt und daß man diese Methode auch auf negative Ionen anwenden kann. W. Lenz und H. Jensen gehen zu dem der Thomas-Fermischen Differentialgleichung äquivalenten Variationsproblem über, welches mit dem Approximationsverfahren nach Ritz gelöst wird. Für die Elektronendichte wird folgender Ansatz gemacht:

$$\Delta\varphi = \frac{N\varepsilon}{A}\frac{e^{-x}}{x^3}\left(\sum_{\nu=0}^{n} c_\nu x^\nu\right)^3 \tag{3}$$

$$x = \lambda r^2, \tag{4}$$

N ist die Zahl der Elektronen, λ und die c_ν werden aus der Minimumforderung der Energie bestimmt. A wird dadurch festgelegt, daß die Gesamtladung der Elektronen $N\varepsilon$ ist. A bestimmt sich hieraus zu $A = \lambda^3 P_0$, wo P_0 ein Polynom in den c_ν ist. In nullter Näherung reduziert sich $\sum_{\nu=0}^{n} c_\nu x^\nu$ auf $c_0 = 1$. In erster Näherung wird

$$\sum_{\nu=0}^{n} c_\nu x^\nu = 1 + c_1 x.$$

Wir werden im folgenden die erste Näherung gebrauchen, welche zugleich die zweite Näherung darstellt[3]).

In dieser Näherung wird aus (3)

$$\Delta\varphi = \frac{N\varepsilon}{P_0\lambda^3}\frac{e^{-x}}{x^3}(1 + c_1 x)^3. \tag{5}$$

---

[1]) W. Lenz, ZS. f. Phys. **77**, 713, 1932. — [2]) H. Jensen, ebenda **77**, 722, 1932. — [3]) Die zweite Näherung ist mit der ersten identisch. Vgl. H. Jensen, l. c.

wo

$$P_0 = 4\,(1 + 9\,c_1 + 36\,c_1^2 + 60\,c_1^3) \tag{6}$$

und

$$\frac{1}{\lambda} = \mu\,\frac{Z^{1/3}}{a_H}\,^{1}) \text{ ist.} \quad (a_H = \text{erster Wasserstoffradius}). \tag{6'}$$

Für verschiedene Ionisationsgrade $\frac{1}{Z}(Z - N)$ liefert die Minimumforderung der Energie für μ und c_1 verschiedene Werte, diese wurden für mehrere Ionisationsgrade von Jensen berechnet und sind hier in Tabelle 1 (mit Ausnahme der letzten Spalte von Tabelle 1) wiedergegeben. Auf die letzte Spalte der Tabelle 1 kommen wir weiter unten zu sprechen. Wir erweiterten die Tabelle von Jensen[2]) auf einige Ionisationsgrade durch Interpolation.

Tabelle 1.

Element	Z	N	$\frac{Z-N}{Z}$	c_1	μ	$D(\mu, c_1)$
Ca^{++}	20	18	0,100 000	0,301	13,07	2,468
Na^{+}	11	10	0,090 909	0,298	12,87	2,532
K^{+}	19	18	0,052 632	0,285	12,04	2,828
Sr^{++}	38	36	0,052 632	0,285	12,04	2,828
Ba^{++}	56	54	0,035 714	0,278	11,66	2,977
Rb^{+}	37	36	0,027 027	0,275	11,47	3,059
Cs^{+}	55	54	0,018 182	0,272	11,29	3,139
Neutrales Atom	—	—	0	0,265	10,91	3,315
J^{-}	53	54	− 0.018 868	0,258	10,53	3,561
Br^{-}	35	36	− 0,028 571	0,254	10,33	3,616
Cl^{-}	17	18	− 0,058 824	0,243	9,76	3,953

Wir berechnen nun $\overline{r^s}$ mit Hilfe der Ladungsverteilung (5) und gehen dann auf $s = 2$ über. Wenn man die Ladungsdichte im Volumenelement $d\tau$ mit ϱ bezeichnet, so ist nach Sommerfeld[3])

$$\overline{r^s} = \int \frac{\varrho}{\varepsilon}\,r^s\,d\tau = 4\pi \int_0^\infty \frac{\varrho}{\varepsilon}\,r^{s+2}\,dr = \int_0^\infty \frac{1}{\varepsilon}\,\Delta\varphi\,r^{s+2}\,dr.$$

[1]) μ ist durch die Minimumforderung festgelegt. Bei Jensen ist

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2}\,\frac{F_1}{F_2}\,\frac{Z^{1/3}}{a_H},$$

wir führten der Kürze halber die Bezeichnung $\frac{1}{2}\,\frac{F_1}{F_2} = \mu$ ein. — [2]) H. Jensen, l. c. S. 731. — [3]) A. Sommerfeld, l. c.

Wenn man $\Delta\varphi$ aus (5) einsetzt und mittels (4) von r auf die Veränderliche x übergeht, so folgt

$$\overline{r^s} = \int_0^\infty \frac{N}{\lambda^3 P_0} \frac{e^{-x}}{x^3} (1 + c_1 x)^3 \lambda^{s+2} x^{2s+4} 2\lambda x \, \mathrm{d}x$$

$$= \frac{2N}{P_0} \lambda^s \int_0^\infty e^{-x} x^{2s+2} (1 + 3c_1 x + 3c_1^2 x^2 + c_1^3 x^3) \, \mathrm{d}x.$$

Dies Integral läßt sich für alle $-{}^3/_2 < s < \infty$ auswerten. Wenn man $1/\lambda$ aus (6′) einsetzt, so findet man

$$\overline{r^s} = \frac{2}{P_0 \mu^s} \frac{N}{Z^{s/3}} a_H^s [\Gamma(2s+3) + 3c_1 \Gamma(2s+4) + 3c_1^2 \Gamma(2s+5) + c_1^3 \Gamma(2s+6)].$$

Für $s = 2$ erhält man, wenn man den Wert von P_0 aus (6) einsetzt,

$$\overline{r^2} = \frac{N}{Z^{2/3}} 3{,}6 \left(\frac{10}{\mu}\right)^2 \frac{1 + 21c_1 + 168c_1^2 + 504c_1^3}{1 + 9c_1 + 36c_1^2 + 60c_1^3} a_H^2. \tag{7}$$

Wir führen folgende Bezeichnung ein

$$\left(\frac{10}{\mu}\right)^2 \frac{1 + 21c_1 + 168c_1^2 + 504c_1^3}{1 + 9c_1 + 36c_1^2 + 60c_1^3} = D(\mu, c_1). \tag{8}$$

Wenn man (7) und (8) in (1) einsetzt, so folgt:

$$-\chi_{at} = 2{,}84 D(\mu, c_1) \frac{N}{Z^{2/3}} 10^{-6}. \tag{9}$$

Der Ausdruck $D(\mu, c_1)$ wurde für mehrere Ionisationsgrade berechnet, die Werte sind in der letzten Spalte von Tabelle 1 angegeben. Für das neutrale Atom erhält man aus (9) folgende Formel:

$$-\chi_{at} = 9{,}41 \cdot Z^{1/3} \cdot 10^{-6}. \tag{9′}$$

Für das positive und negative Ion gilt Formel (9).

Die diamagnetische Suszeptibilität wurde für mehrere Atome und Ionen mit (9) bzw. (9′) berechnet und mit auf anderen Wegen gefundenen Werten und mit der Erfahrung verglichen. Die Resultate befinden sich in Tabelle 2.

Die Zahlen bedeuten $-\chi_{at} 10^6$. In der zweiten Spalte befinden sich die aus den Formeln (2) und (2′) berechneten Werte. Die dritte Spalte enthält Berechnungen von Stoner nach dem Hartreeschen Modell. In der vierten Spalte sind die Resultate angegeben, welche sich aus den Formeln (9) und (9′) ergeben. Die letzte Spalte enthält Mittelwerte von

experimentellen Bestimmungen nach Tabellen von van Vleck[1]). Die Beobachtungswerte für Ne und Ar sind Mittel der Beobachtungen von L. G. Hector[2]) und Glenn G. Havens[3]). Unsere Ergebnisse liegen für das neutrale Atom immer noch zu hoch, aber die Übereinstimmung mit der Beobachtung ist viel besser als bei den Resultaten, welche aus der Gleichung (2) folgen. Für Ba^{++} bekommt man einen zu kleinen Wert,

Tabelle 2.

Element	Nach der Thomas-Fermischen Methode	Stoner	Nach Gl. (9) und (9')	Beobachtung
Ne	67	—	20	7
Ar	81	—	25	19
Na^+	12	5	15	7
K^+	26	—	20	15
Rb^+	46	30	28	27
Cs^+	61	—	33	42
Ca^{++}	18	—	17	13
Sr^{++}	32	—	26	28
Ba^{++}	46	—	31	46
Cl^-	—	40	31	21
Br^-	—	—	35	35
J^-	—	—	39	52

was seinen Grund darin hat, daß für positive Ionen mit hohem Z die Dichte der Elektronenwolke wegen der Proportionalität des Exponenten von e mit $Z^{1/6}$ sehr schnell auf Null abfällt. Bei Ionen mit mittlerem Z ist die Übereinstimmung mit der Beobachtung befriedigend, wenn man beachtet, daß die experimentellen Werte um das angegebene Mittel ziemlich große Schwankungen zeigen.

Herrn Professor Dr. R. Ortvay möchte ich für sein förderndes Interesse auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

Budapest, Institut für theoretische Physik, Oktober 1933.

[1]) J. H. van Vleck, Electric and magnetic susceptibilities, S. 223 u. 225. Oxford 1932. — [2]) L. G. Hector, Phys. Rev. **24**, 418, 1924. — [3]) Glenn G. Havens, ebenda **43**, 992, 1933.

Über das Zustandekommen des osmotischen Druckes und seine theoretische Berechnung[1]).

Von **Karl Fredenhagen** in Greifswald.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Oktober 1933.)

Der wesentliche Inhalt der nachfolgenden Arbeit wurde von mir am 24. Oktober 1931 auf der 23. Tagung der nordwestdeutschen Chemiedozenten in Hamburg vorgetragen[2]). Meine Ausführungen fanden jedoch wenig Beifall, und im Laufe einer später folgenden eingehenden Diskussion mit einem weiteren Kollegenkreise wurden im wesentlichen die beiden folgenden Einwände erhoben: 1. Die Entstehung des osmotischen Druckes sei kein Problem mehr, sondern seit langem geklärt. Ich habe hiergegen eingewandt, daß van 't Hoff selbst, wie in der nachfolgenden Arbeit des näheren dargelegt wird, die Frage der Entstehung des osmotischen Druckes zum mindesten offengelassen hat, habe ferner gezeigt, daß die heutigen rein kinetischen Theorien der Entstehung des osmotischen Druckes zu Widersprüchen mit der Erfahrung führen und weiter darauf hingewiesen, daß die Darstellungen über das Zustandekommen des osmotischen Druckes in den verschiedenen Lehrbüchern alles andere als einheitlich sind, sondern sich vielfach widersprechen. — 2. Der zweite und zwar der stärker betonte Einwand ging dahin, daß Max Planck die Richtigkeit der van 't Hoffschen Überdrucktheorie des osmotischen Druckes (nähere Definition siehe im folgenden Abschnitt) auf thermodynamischem Wege erwiesen habe. Diese Auffassung wird z. B. auch in dem ausführlichen Lehrbuche der physikalischen Chemie von Karl Jellinek (Bd. II, S. 864) vertreten. Gegen diesen Einwand habe ich betont, daß es grundsätzlich unmöglich sei, auf thermodynamischem Wege die Richtigkeit einer molekulartheoretischen Vorstellung über das Zustandekommen des osmotischen Druckes zu beweisen, und habe weiter darauf ausgeführt, daß Max Planck in seiner Thermodynamik niemals einen solchen Beweis habe erbringen wollen, sondern daß er nur, wie ebenfalls in der weiteren Arbeit ausführlich dargelegt wird, die Bedingungen entwickelt hat, welche ein Zweistoffsystem erfüllen müsse, damit die van 't Hoffsche Überdrucktheorie des osmotischen Druckes gültig sein könne. — Da es mir nicht möglich war, die Kollegen, mit denen ich diese Aussprache führte, zu überzeugen, sandte ich Herrn Geh. Planck die nachfolgende Arbeit und bat um seine Stellungnahme zu den oben angeführten Fragen. — Herr Geh. Planck antwortete liebenswürdigerweise mit folgenden Ausführungen: „Wenn die Ansicht aufgestellt wird, daß sich aus meiner Darstellung der Thermodynamik die van 't Hoffsche Überdrucktheorie als die einzig zulässige ergibt, so muß ich einer solchen Auffassung entschieden entgegentreten. Denn in der Thermodynamik werden die

---

[1]) Eine ausführlichere Darstellung der im folgenden behandelten Unterdrucktheorie des osmotischen Druckes, in der auch die historische Entwicklung der Theorie der verdünnten Lösungen geschildert und in der vor allem auch die Ergebnisse der experimentellen Messungen eingehend behandelt werden, erscheint demnächst a. a. O. gemeinsam von Karl Fredenhagen, Walter Hückel u. Gerhard Jung. — [2]) Referat siehe ZS. f. angew. Chem. **45**, 113, 1932.

Gesetze des osmotischen Druckes (welcher definiert wird als die manometrisch meßbare Druckdifferenz zwischen der Lösung und dem von der Lösung durch eine semipermeable Membran getrennten reinen Lösungsmittel) rein formal aus den Hauptsätzen der Wärmelehre abgeleitet, sie gilt also unabhängig von jeder molekularen Theorie. Aber eben deswegen lehrt die Thermodynamik gar nichts bezüglich der Frage, durch welche molekularen Vorgänge und Wirkungen der osmotische Druck zustande kommt." — In einem späteren Schreiben führt er dann noch aus: „Ich möchte Ihnen zunächst nochmals ausdrücklich bestätigen, daß die reine Thermodynamik die Frage nach dem Zustandekommen des osmotischen Druckes durch Molekularkräfte offen läßt, daß also die von Ihnen aufgestellte Unterdrucktheorie an sich thermodynamisch durchaus zulässig ist. Ich will aber gern noch weiter gehen und zum Ausdruck bringen, daß nach dem, was ich Ihrer kurzgefaßten Übersicht über den Inhalt der Unterdrucktheorie entnommen habe, ich dieser Theorie jedenfalls sympathischer gegenüberstehe als der „kinetischen" Theorie des osmotischen Druckes. Insbesondere halte ich die Annahme, daß die Moleküle des gelösten Stoffes beim Rückprall von der halbdurchlässigen Wand den Molekülen des Lösungsmittels eine nach innen gerichtete Bewegungskomponente erteilen und daß dadurch die Moleküle des jenseits der Wand befindlichen reinen Lösungsmittels angeregt werden, durch die Wand hindurch in die Lösung einzudringen, für gänzlich verfehlt und unhaltbar. Man bedenke doch, daß die Moleküle des gelösten Stoffes mit der nämlichen Geschwindigkeit auf die halbdurchlässige Wand zufliegen, wie sie von ihr fortfliegen. Wenn sie also wirklich den Molekülen des Lösungsmittels durch Anstoß eine Bewegung erteilen, so ist diese Bewegung ebensowohl gegen die Wand hin nach außen als von der Wand fort nach innen gerichtet. Es ist überhaupt grundsätzlich unmöglich, aus den Bewegungen der gelösten Moleküle, die doch nach allen Richtungen hin gleichmäßig erfolgen, einseitig gerichtete Stoßwirkungen auf die Moleküle des Lösungsmittels abzuleiten." — Max Planck schreibt weiter: „Ich halte die übersandte Arbeit für einen wesentlichen Schritt vorwärts in dem lange Zeit so undurchdringlich erscheinenden Gebiet der Atomistik der Lösungskräfte. Ich bin daher überzeugt, daß sie der wissenschaftlichen Forschung eine wertvolle Hilfe bringt." — Diesen Ausführungen brauche ich keinen Kommentar hinzuzufügen.

1. Inhaltsübersicht und Definitionen.

a) Definition des osmotischen Druckes und der Dampfdruckerniedrigung und der Zusammenhang zwischen beiden Erscheinungen. In den beiden Räumen 1 und 2 der Fig. 1 befinde sich ein Lösungsmittel B unter gleichem Druck und bei gleicher Temperatur, so daß zwischen beiden Räumen Gleichgewicht herrscht. Dieses Gleichgewicht wird auch nicht gestört, wenn beide Räume durch eine für das Lösungsmittel durchlässige Wand getrennt sind. Wir bringen nun in den Raum 1 zu den sich in ihm befindenden N Molen des Lösungsmittels B n Mole eines anderen Stoffes A hinzu. Bei Herstellung der Lösung sei vorausgesetzt:

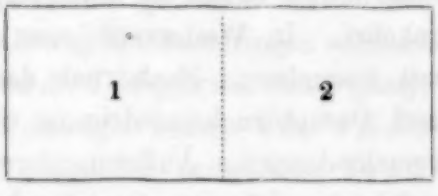


Fig. 1.

1. daß $n \ll N$,

2. daß das Volumen der entstehenden Lösung praktisch gleich dem Volumen des reinen Lösungsmittels ist.

Die erste Voraussetzung läßt sich durch Beschränkung auf sehr verdünnte Lösungen ohne weiteres einhalten, und auch die zweite Forderung ist bei verdünnten Lösungen innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen erfüllt, da die bei Herstellung einer verdünnten Lösung eintretenden sowohl positiven wie negativen Volumenänderungen so gering sind, daß sie vernachlässigt werden können.

Während der Herstellung der Lösung beobachten wir, ob hierdurch das Gleichgewicht gestört wird, das zu Anfang zwischen den beiden Räumen 1 und 2 bestand. Wenn dies der Fall ist und wenn durch das Hineinbringen des Stoffes A in den Raum 1 bewirkt wird, daß das Lösungsmittel B aus dem Raum 2 in den Raum 1 hineindringen will, so sprechen wir von einem osmotischen Druck. Der osmotische Strömungsdruck geht hierbei von dem Lösungsmittel in die Lösung, und die Strömung dauert so lange, bis der Pfeffersche hydrostatische Gegendruck, der sich in der Lösung ausbildet, dem osmotischen Druck das Gleichgewicht hält.

Die Erfahrung zeigt, daß das Lösungsmittel in allen Fällen, in denen bei Herstellung einer Lösung ein derartiger osmotischer Druck auftritt, über der Lösung einen geringeren Dampfdruck besitzt als über dem reinen Lösungsmittel. Die Folge hiervon ist, daß das reine Lösungsmittel in dem Raum 2 das Bestreben hat, zu der Lösung in Raum 1 hinüberzudestillieren. Van 't Hoff hat nachgewiesen, daß man auf dem Wege der isothermen Destillation zu demselben Gleichgewichtszustand gelangt, wie durch das Hineindringen des flüssigen Lösungsmittels durch die halbdurchlässige Trennwand. Osmotischer Druck und Dampfdruckerniedrigung sind also nicht voneinander unabhängig, sondern ihre Größen stehen zueinander in einem festen thermodynamischen Zusammenhange, so daß man aus dem osmotischen Druck die Dampfdruckerniedrigung berechnen kann, und umgekehrt. In Weiterverfolgung dieses Zusammenhanges hat van Laar[1]) mit besonderem Nachdruck darauf hingewiesen, daß osmotischer Druck und Dampfdruckerniedrigung ursächlich miteinander verknüpft und nur verschiedenartige Äußerungsformen einer und derselben Veränderung sind, welche das Lösungsmittel durch den Hinzutritt des gelösten Stoffes erfährt. Hierbei handelt es sich um eine rein thermodynamische Feststellung, durch welche nichts darüber ausgesagt wird, in welcher Weise die durch osmotischen

[1]) J. J. van Laar, Sechs Vorträge über das thermodynamische Potential. Braunschweig, Verlag Friedr. Vieweg & Sohn, 1906.

Druck oder Dampfdruckerniedrigung gemessene Veränderung des Lösungsmittels in der Lösung zustande kommt.

Die folgende Versuchsanordnung macht es besonders anschaulich, daß Dampfdruckerniedrigung und osmotischer Druck nur verschiedene Maße *einer* Veränderung sind, welche das Lösungsmittel durch die Auflösung des gelösten Stoffes erfährt, und daß ein Unterschied nur darin liegt, daß zum Ausgleich dieser Veränderung zwei verschiedene Wege eingeschlagen werden. In dem Raum 1 der Fig. 2 befinde sich in gleicher Weise wie bei dem in Fig. 1 geschilderten Versuch zunächst das reine Lösungsmittel.

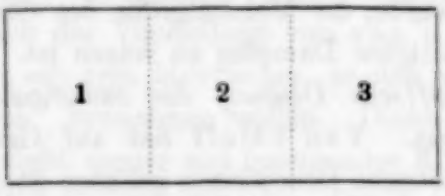


Fig. 2.

In dem angrenzenden Raum 2 befinde sich aber nicht das flüssige Lösungsmittel, sondern nur sein gesättigter Dampf. An den Raum 2 grenze weiter ein Raum 3, der das reine flüssige Lösungsmittel enthalte. Die Trennwände zwischen den Räumen 1 und 2 sowie zwischen 2 und 3 seien durchlässig für die Moleküle des Dampfes des Lösungsmittels. Wenn in dieser Anordnung in Raum 1 eine Lösung hergestellt wird, so können die Moleküle des flüssigen Lösungsmittels nicht mehr direkt in die Lösung hineindiffundieren, sondern nur noch die Moleküle seines gesättigten Dampfes. Sobald aber durch das Auflösen des Stoffes *A* eine Erniedrigung des Dampfdruckes des Lösungsmittels über der Lösung erfolgt, werden Moleküle des gesättigten Dampfes des reinen Lösungsmittels in die Lösung hineindiffundieren und dieser Vorgang wird so lange erfolgen, bis der sich in dem Raum 1 ausbildende hydrostatische Gegendruck der Tendenz das Gleichgewicht hält, mit der die Moleküle des gesättigten Dampfes des Lösungsmittels oder — falls die Anordnung entsprechend getroffen ist — die Moleküle des flüssigen Lösungsmittels in die Lösung hineinzudringen suchen.

b) Die Größen des osmotischen Druckes und der Dampfdruckerniedrigung. Auf Grund der von Pfeffer durchgeführten Messungen konnte van 't Hoff zeigen, daß der von einem gelösten Stoff ausgeübte osmotische Druck dieselbe Größe besitzt, wie der Druck, den der gelöste Stoff im Gaszustande bei gleicher Temperatur in einem Volumen einnehmen würde, das gleich dem Volumen der Lösung ist.

$$P_0 = \frac{R\,T}{V}\,n.$$

Hierin bedeuten P_0 den osmotischen Druck, V das Volumen der Lösung und n die Anzahl der Mole des gelösten Stoffes.

Hinsichtlich der auftretenden Dampfdruckerniedrigung hat Raoult in dem nach ihm benannten Gesetz nachgewiesen, daß

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{n}{N}.$$

Hierin bedeuten p den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels, Δp die Dampfdruckerniedrigung und N die Anzahl der in dem Volumen V vorhandenen Mole des Lösungsmittels, wobei, was allerdings erst später durch M. Planck erkannt wurde, die Molekülgröße des flüssigen Lösungsmittels gleich der seines gesättigten Dampfes zu setzen ist.

c) Die van't Hoffsche Deutung des osmotischen Druckes und der Dampfdruckerniedrigung. Van't Hoff hat auf Grund der Erfahrungstatsache, daß der osmotische Druck eines gelösten Stoffes die gleiche Größe besitzt wie der Gasdruck, den er als ideales Gas in einem gleichen Volumen ausüben würde, die Ansicht ausgesprochen, daß der osmotische Druck eines gelösten Stoffes nicht nur, der Erfahrung entsprechend, von gleicher Größe, sondern auch wesensidentisch sei mit dem Überdruck, den er als Gas in einem Gemisch idealer Gase ausüben würde. Wenn wir durch Anwendung eines Planckschen Idealprozesses unter Konstanthaltung des Volumens und bei unveränderten Molekelzahlen zunächst eine Lösung und dann das reine Lösungsmittel in ein ideales Gas verwandeln könnten, würden wir für die entstehenden Drucke erhalten

$$P\,(\text{Lösung}) = \frac{RT(N+n)}{V}$$

$$P\,(\text{Lösungsmittel}) = \frac{RT \cdot N}{V}$$

und hieraus als Differenz einen Druck

$$P_0 = \frac{RT \cdot n}{V},$$

welcher dem hydrostatisch gemessenen Gegendruck an Größe gleich ist.

Aus der Verbindung der beiden Gleichungen folgt weiter:

$$\frac{P\,(\text{Lösung}) - P\,(\text{Lösungsmittel})}{P\,(\text{Lösungsmittel})} = \frac{(N+n) - N}{N} = \frac{n}{N}.$$

Wenn man den Druck des Lösungsmittels mit p und die Druckdifferenz z zwischen Lösungsmittel und Lösung mit Δp bezeichnet, erhält man die Gleichung:

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{n}{N},$$

welche dem Raoultschen Gesetz der relativen Dampfdruckerniedrigung formal ähnlich, aber keineswegs mit ihm identisch ist, denn bei der hier abgeleiteten Formel geht das Druckgefälle in der Richtung von der Lösung zum reinen Lösungsmittel, in der Raoultschen Gleichung aber der Erfahrung gemäß in umgekehrtem Sinne. Es ist schon erwähnt worden, daß man von der Überdrucktheorie aus eine Umkehrung des Druckgefälles nur durch besondere kinetische Zusatzannahmen erreichen kann, deren Berechtigung wir im folgenden noch näher erörtern werden.

d) Thermischer Druck, osmotischer Druck und hydrostatischer Gegendruck. Der Überdruck, welchen ein gelöster Stoff nach van 't Hoff in einer Lösung ausübt, ist nach der Vorstellung von van 't Hoff ebenso wie der gewöhnliche Gasdruck ein rein kinetischer, so daß wir ihn im folgenden als „thermischen Druck" bezeichnen wollen. Dieser „thermische Druck" aber steht, was wohl nicht immer mit genügender Klarheit hervorgehoben wurde, in keiner direkten Beziehung zu dem Druck, mit dem das Lösungsmittel in die Pfeffersche osmotische Zelle hineinströmt, und den wir den eigentlichen „osmotischen Druck" nennen wollen, noch mit dem „hydrostatischen Druck", der sich infolge dieses Hineinströmens in der osmotischen Zelle ausbildet.

Die Beziehung, in der „osmotischer Druck" und „hydrostatischer Gegendruck" zueinander stehen, ist ohne weiteres gegeben, da sie einander gleich und entgegengesetzt sind. Eine direkte Beziehung zwischen dem „thermischen Druck" und dem „osmotischen Druck" aber wird erst durch eine sich auf bestimmte Annahmen stützende kinetische Deutung hergestellt.

e) Die kinetische Deutung des osmotischen Druckes und der Dampfdruckerniedrigung. Auf Grund der Voraussetzung, daß die Moleküle des gelösten Stoffes in dem Lösungsmittel einen thermischen Druck ausüben, hat man versucht, sowohl das Hineindringen des Lösungsmittels in die osmotische Zelle wie die Dampfdruckerniedrigung durch die Zusatzannahme zu erklären, daß die Moleküle des gelösten Stoffes einerseits von den halbdurchlässigen Wänden und andererseits von der Phasengrenzfläche flüssig-gasförmig zurückgeworfen werden und hierbei den Molekülen des Lösungsmittels eine nach innen gerichtete Bewegungskomponente erteilen. Eine quantitative Berechnung des osmotischen Druckes oder der Dampfdruckerniedrigung ist auf dem Wege dieser kinetischen Deutung jedoch nicht möglich gewesen.

Überdies muß hier auf die in der Vorbemerkung wiedergegebene Stellungnahme von M. Planck verwiesen werden, nach der es grund-

sätzlich unmöglich ist, aus den Bewegungen der gelösten Moleküle einseitig gerichtete Stoßwirkungen auf die Moleküle des Lösungsmittels und damit das Zustandekommen eines osmotischen Druckes oder einer Dampfdruckerniedrigung abzuleiten.

f) Der osmotische Druck und die Thermodynamik. M. Planck hat die Bedingungen formuliert, welche ein Zweistoffsystem erfüllen muß, damit der gelöste Stoff als solcher in dem Sinne von van 't Hoff in der Lösung einen thermischen Druck ausübt, der die gleiche Größe hat wie der hydrostatisch gemessene osmotische Druck. Diese Bedingungen sind:

1. Das Volumen der Lösung muß gleich dem Volumen des Lösungsmittels sein.

2. Die Konzentration des gelösten Stoffes muß so klein sein, daß Wechselwirkungen zwischen seinen Molekülen nicht in Frage kommen.

3. Die Energie der Lösung muß sich additiv zusammensetzen aus den Energien des Lösungsmittels und *des zu lösenden* Stoffes.

Um zu dieser 3. Bedingung zu gelangen, die allerdings von der von M. Planck formulierten abweichend ist, gehen wir von dem von M. Planck erdachten Idealprozeß aus, durch den man eine Lösung unter Erhaltung der in ihr vorhandenen Molekelarten und Molekelzahlen in ein Gemisch idealer Gase überführen und auf diesem Wege die Gesetze der verdünnten Lösungen auf die der idealen Gase zurückführen kann. Diese drei Bedingungen sind notwendig und hinreichend, damit man eine Lösung in ein Gemisch idealer Gase überführen kann, das bei gleichbleibendem Volumen aus N Molekülen des Lösungsmittels und n Molekülen des gelösten Stoffes besteht.

Was die ersten beiden Bedingungen anbetrifft, so sind diese um so vollkommener erfüllt, je verdünnter die Lösung ist. Man kann daher immer in ein Gebiet gelangen, in welchem diese Bedingungen mit hinreichender Genauigkeit zutreffen.

Was aber die dritte Bedingung anbetrifft, so scheint die Frage, ob und wieweit auch sie im Gebiet der verdünnten Lösungen erfüllt ist, kaum kritisch geprüft zu sein. Wir wissen aus der Erfahrung, daß der Verteilungssatz im Gebiet der verdünnten Lösungen seine strenge Gültigkeit erlangt. Hieraus folgt aber nicht, daß die molare Verteilungsenergie eines Stoffes mit abnehmender Konzentration verschwindet, sondern daß sie sich einem konstanten Wert nähert, der pro Mol des gelösten Stoffes gleich $RT \ln L_0$ ist, wenn wir mit L_0 die Verteilungszahl bei der Konzentration Null bezeichnen.

Die dritte Bedingung ist also nur für solche Zweistoffsysteme erfüllt, für welche sich die Verteilungszahlen des gelösten Stoffes gegenüber einem gegebenen Lösungsmittel dem Werte 1 nähern. Derartige Fälle, d. h. solche, in denen die Gleichgewichtskonzentrationen in Gas- und Flüssigkeitsphase einander gleich sind, dürften nur verhältnismäßig selten sein. In der überwiegenden Mehrzahl der Fälle, welche man im allgemeinen als Lösungen bezeichnet, und ausnahmslos in allen den Fällen, für welche die Gültigkeit der osmotischen Gesetze nachgewiesen ist, haben die Verteilungszahlen recht erhebliche Werte, was auch daraus folgt, daß die Konzentrationen in der Gasphase meist sehr klein sind gegenüber denen in der Lösung, und was auch daraus hervorgeht, daß die Bildung einer verdünnten Lösung aus den beiden Komponenten in all diesen Fällen ein freiwillig verlaufender Vorgang ist. Abschließend kann man sagen, daß diese dritte Bedingung für die Gültigkeit der van 't Hoffschen Deutung der osmotischen Gesetze in all den Fällen nicht erfüllt ist, in denen man diese Gesetze als geltend nachgewiesen hat.

Die vorstehend aufgestellte 3. Bedingung ist jedoch verschieden von der, welche Planck selbst formuliert hat. Diese lautet nämlich dahin, daß sich die Energie einer Lösung additiv zusammensetzen muß aus den Energien des Lösungsmittels und des *gelösten* Stoffes. Diese Bedingung gilt zweifellos im Gebiet der verdünnten Lösungen, in dem die Lösungskräfte konzentrationsunabhängig sind. Aber sie ist verschieden von der für ein Gemisch idealer Gase geltenden Bedingungsgleichung. Zwischen den molaren Energien des *gelösten* Stoffes und des *zu lösenden* Stoffes besteht bei einer Lösung der durch die Lösungskräfte bewirkte Energieunterschied $RT \ln L_0$, während bei einem Gemisch idealer Gase wegen des Fehlens der Lösungskräfte ein solcher Energieunterschied nicht vorhanden ist. In welcher Weise sich die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und zu lösendem Stoff auswirken, kann entsprechend dem von M. Planck selbst ausgesprochenen Gedankengange allein die Erfahrung entscheiden, und man kann daher von den Lösungskräften nicht ohne weiteres absehen.

Wir wollen im folgenden zeigen, daß man, wenn man die Lösungskräfte nicht vernachlässigt, sondern in ihnen gerade die Ursache für das Zustandekommen des osmotischen Druckes und der Dampfdruckerniedrigung sieht, zu einer anderen und mit der Erfahrung besser in Übereinstimmung stehenden Deutung der osmotischen Erscheinungen gelangt.

g) Bedenken gegen die kinetische Deutung des osmotischen Druckes und der Dampfdruckerniedrigung als Folgen eines mechanischen Rückstoßes der gelösten Moleküle an halbdurchlässigen Wänden oder an der Phasen-

grenzfläche flüssig-gasförmig. Eine Schwierigkeit dieser Erklärung besteht zunächst darin, daß ein Mol des gelösten Stoffes gemäß den Erfahrungsgesetzen über die Größe des osmotischen Druckes und der Dampfdruckerniedrigung unabhängig von der Größe seiner Moleküle immer genau ein Mol des Lösungsmittels an dem Übertritt in die andere Phase verhindert. Diese Schwierigkeit fällt fort, wenn man die Annahme des mechanischen Rückstoßes fallen läßt und statt dessen die Annahme einführt, daß die Lösungskräfte zwischen Lösungsmittel und Gelöstem in molaren Verhältnissen wirken, so daß pro Mol des gelösten Stoffes stets 1 Mol des Lösungsmittels an dem Übergang in die andere Phase verhindert wird.

Die Annahme des mechanischen Rückstoßes setzt ferner voraus, daß die Übertrittswahrscheinlichkeit aus der Flüsigkeits- in die Gasphase für die Moleküle des gelösten Stoffes sehr viel kleiner ist als für die Moleküle des Lösungsmittels selbst, da sonst statt einer Erniedrigung eine Erhöhung des Dampfdruckes resultieren müßte. Für wässerige Lösungen von Ammoniak oder Kohlensäure besteht nun tatsächlich ein derartiges umgekehrtes Verhältnis der Übertrittswahrscheinlichkeiten. Da diese Lösungen aber trotzdem normale Gefrierpunktserniedrigungen geben, kann die mechanische Rückstoßtheorie nicht zutreffend sein. Die Annahme dagegen, daß die Lösungskräfte eine Übertrittsbehinderung in molaren Verhältnissen bewirken, wird auch in diesen Fällen den Tatsachen gerecht, da alsdann ein jedes in der Lösung befindliche Molekül des gelösten Stoffes ein Molekül des Lösungsmittels in der Lösung zurückhalten muß.

Die Annahme der Übertrittshinderung durch die Lösungskräfte vermag jedoch eine Dampfdruckerniedrigung nur so lange zu erklären, wie diese Kräfte eine hinreichende Größe besitzen. Für den Fall, daß die Lösungskräfte gegen Null konvergieren, kann der gelöste Stoff, wie es bei einem Gemisch idealer Gase der Fall ist, den Dampfdruck des Lösungsmittels oder des als Lösungsmittel dienenden Gases nicht mehr beeinflussen. Es würde daher von Interesse sein, wenn man Fälle finden könnte, in denen die Lösungskräfte sehr klein sind und in denen also die Herstellung einer Lösung aus den beiden Komponenten von keiner merklichen Abnahme der freien Energie begleitet ist. Es ist allerdings die Frage, ob derartige Fälle möglich sind, oder ob verschwindende Lösungskräfte nicht immer dahin wirken, daß sich die Stoffe überhaupt nicht zu einer homogenen Lösung vereinigen, sondern als getrennte Phasen (Gemische) nebeneinander bestehen bleiben, wie es z. B. bei Benzol und Wasser der Fall ist. Daß aber bei derartigen Gemischen ebenso wie bei Gemischen idealer Gase keine Dampfdruckerniedrigung eintritt, braucht kaum näher ausgeführt zu werden.

Die hier vorgetragenen Bedenken gegen eine rein kinetische Deutung des osmotischen Druckes und der Dampfdruckerniedrigung erhalten eine ganz besondere Stütze durch die in der Vorbemerkung wiedergegebene Ausführung von M. Planck, nach der eine solche Deutung grundsätzlich unmöglich ist. Die Annahme spezifischer Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem beseitigt diese Schwierigkeiten und führt ohne weiteres zu der Entstehung eines osmotischen Druckes und einer Dampfdruckerniedrigung, und zwar in Beträgen, deren Größe einzig und allein von der Art der angenommenen Wechselwirkungen abhängt und bei Einwirkungen in einfach molaren Verhältnissen zu den normalen Gesetzen führt.

h) Über die Lösungskräfte. Für die Größe der Lösungskräfte haben wir ein einwandfreies Maß in den Verteilungszahlen. Wenn wir aber fragen, wie die Lösungskräfte zustande kommen, so müssen wir feststellen, daß dieses Problem bisher kaum eine Behandlung erfahren hat, und daß wir auf diese Frage noch keine befriedigende Antwort erteilen können. Es handelt sich bei den Lösungskräften um Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem, durch welche die Moleküle des gelösten Stoffes zwischen den in großer Überzahl vorhandenen Molekülen des Lösungsmittels sozusagen in der Schwebe gehalten werden. Wir können annehmen, daß es sich hierbei um Kräfte handelt, welche in das Gebiet der als Nebenvalenzen oder Restaffinitäten bezeichneten fallen und welche wie diese von bestimmten Anlagerungs- oder Wirkungszentren der Moleküle ausgehen. Wir werden also wohl auch annehmen können, daß es sich um Kräfte handelt, welche wie die chemischen Affinitäten dem Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen folgen. Die Annahme jedoch, daß hierbei bestimmte Verbindungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem (Solvate) entstehen, wird dem Wesen der Lösungskräfte nicht gerecht, denn dann steht man nur von neuem vor der Frage nach den Kräften, welche diese Solvate im Lösungszustande halten. Wesentlich aber ist, daß alle Kräfte, welche den gelösten Stoff in die Lösung hineinziehen, gleichzeitig dahin wirken müssen, daß auch Moleküle des Lösungsmittels in der Lösung festgehalten werden, so daß eine Verringerung des Dampfdruckes des Lösungsmittels die notwendige Folge des Vorhandenseins der Lösungskräfte ist.

Diese Ausführungen bedürfen jedoch noch einer Ergänzung. Wir wissen z. B. aus den Mitführungserscheinungen, daß gelöste Dipole und Ionen von Solvathüllen umgeben sind. Wenn nun auch die Lösungsmittelmoleküle in diesen Solvathüllen so fest gebunden wären, daß eine merkliche Beeinflussung ihrer kinetischen Energie vorläge, so könnten die osmotischen

Gesetze in allen den Fällen nicht gültig sein, in denen die gelösten Moleküle von Solvathüllen verschiedener Ausdehnung umgeben sind. Wir können indessen wohl annehmen, daß die Anlagerung in den Solvathüllen durch die gegenüber den chemischen Kräften in weit größere Entfernungen reichenden elektrostatischen Kräfte erfolgt, und daß es sich hierbei mehr um eine Orientierung der Dipolmoleküle des Lösungsmittels handelt als um eine Bindung, und daß darum die kinetische Energie der in den Solvathüllen enthaltenen Lösungsmittelmoleküle nicht merklich beeinflußt ist. Wir hätten also zu unterscheiden zwischen den eigentlichen, nach dem Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen wirkenden Lösungskräften, durch welche nur eines oder einige wenige Moleküle des Lösungsmittels mehr oder weniger fest gebunden werden, und den sich auf eine größere Entfernung erstreckenden elektrostatischen Kräften, welche nur eine Ordnung der Dipolmoleküle des Lösungsmittels um den gelösten Stoff herum bewirken.

i) Die Unterdrucktheorie des osmotischen Druckes und der Dampfdruckerniedrigung. Auf Grund der eben entwickelten Vorstellung, daß die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem nach dem Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen erfolgen, und hierdurch Moleküle des Lösungsmittels so gebunden werden, daß sie für den Dampfdruck nicht mehr in Frage kommen, wollen wir eine Theorie des osmotischen Druckes und der Dampfdruckerniedrigung entwickeln. Wir wollen hierbei zunächst den einfachsten Fall annehmen, daß das Lösungsmittel, wie etwa das Wasser und die einwertigen Alkohole, nur ein Wirkungszentrum besitzt, und daß die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem in einfach molaren Verhältnissen erfolgen, so daß ein Mol des gelösten Stoffes ein Mol des Lösungsmittels bindet. Wenn wir im Sinne eines Planckschen Idealprozesses eine solche Lösung in eine ideale Gasphase verwandeln, müssen wir hierbei so verfahren, daß die in der Lösung gebildeten Lösungskomplexe beim Übergang in die ideale Gasphase erhalten bleiben, was ja nichts anderes bedeutet, als daß die mit den Molekülen des gelösten Stoffes in Wechselwirkungen stehenden Lösungsmittelmoleküle nicht mehr als freie unbeeinflußte Lösungsmittelmoleküle zu rechnen sind, und deshalb für den Dampfdruck des Lösungsmittels nicht mehr in Frage kommen. Bei Umwandlung einer Lösung, welche auf N Mole des Lösungsmittels n Mole eines gelösten Stoffes enthält, würden wir demnach für den von den Molekülen des Lösungsmittels ausgeübten Druck nur den Wert

$$P\,(\text{Lösung}) = \frac{RT(N-n)}{V}$$

erhalten, während das reine Lösungsmittel den Wert ergibt:

$$P\,(\text{Lösungsmittel}) = \frac{RT \cdot N}{V}.$$

Hinsichtlich des Lösungsmittels herrscht also in der Lösung ein Unterdruck, der gleich der Differenz beider Drucke ist und die bekannte Größe des Pfefferschen osmotischen Druckes hat:

$$P_0 = \frac{RT}{V} n.$$

Hierbei ist hervorzuheben, daß dieser Druck aus dem Lösungsmittel in die Lösung gerichtet ist, so daß die Unterdrucktheorie im Gegensatz zu der Überdrucktheorie ohne jede Zusatzannahme die Richtung des osmotischen Strömungsdruckes eindeutig bestimmt. Zugleich wird durch diese Unterdrucktheorie die von van 't Hoff stets offen gelassene Frage, ob der osmotische Druck durch das Lösungsmittel oder den gelösten Stoff verursacht sei, eindeutig dahin beantwortet, daß das Lösungsmittel in die Lösung hineindringen will, daß aber die Ursache für den zwischen Lösung und Lösungsmittel bestehenden Druckunterschied in einer Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelösten zu suchen ist.

Für die relative Dampfdruckerniedrigung liefert die Unterdrucktheorie ebenfalls ohne jede Zusatzannahme direkt das Raoultsche Gesetz:

$$\frac{P\,(\text{Lösungsmittel}) - P\,(\text{Lösung})}{P\,(\text{Lösungsmittel})} = \frac{\Delta p}{p} = \frac{n}{N}.$$

Zu dieser Formel gelangen wir nach der Unterdrucktheorie auch auf Grund der Annahme, daß der Dampfdruck eines Lösungsmittels über dem reinen Lösungsmittel oder über einer Lösung direkt proportional ist der Anzahl der freien Lösungsmittelmoleküle, welche sich in der Volumeneinheit befinden.

Was den „thermischen Druck" eines gelösten Stoffes anbetrifft, so führt die Unterdrucktheorie zu der Vorstellung, daß der gelöste Stoff sich in der Lösung nicht in freiem Zustande, sondern in irgendeinem Bindungszustande mit dem Lösungsmittel befinden muß. Bezeichnen wir das Lösungsmittel mit B, den gelösten Stoff mit A, so wollen wir diesen Lösungs-Bindungszustand durch eine geschweifte Klammer kennzeichnen, z. B. $\{AB\}$, wobei es späterer Forschung vorbehalten bleiben muß, diesen Bindungszustand näher zu charakterisieren. Was wir als gelösten Stoff bezeichnen, ist also stets eine Art Bindungs- oder Lösungskomplex. Für diese Lösungskomplexe aber werden die Gesetze des „thermischen

Druckes" in dem Bereich gelten, in dem die Zusammensetzung dieser Komplexe oder was dasselbe bedeutet, in dem die Lösungskräfte konzentrationsunabhängig sind. Die Unterdrucktheorie schlägt daher zugleich eine Brücke zu den Lösungskräften.

Was die kinetische Deutung der osmotischen Gesetze anbetrifft, so ist schon ausgeführt worden, daß die Unterdrucktheorie allen Beobachtungstatsachen gerecht wird, während sich bei der Überdrucktheorie wesentliche Widersprüche ergeben.

k) Die Deutung der anomalen osmotischen Erscheinungen durch die Überdruck- und durch die Unterdrucktheorie. Abweichungen von den osmotischen Gesetzen, darunter das Auftreten von Doppel- und Mehrfachmolekülen sind in großer Zahl bekannt. So liefert z. B. Äthylalkohol in Äther und zwar sowohl bei -117^0 (Gefrierpunktserniedrigung) wie bei $34{,}6^0$ C (Siedepunktserhöhung) normales Molekulargewicht, in Benzol dagegen und zwar wiederum unabhängig von der Temperatur ein mehrfaches Molekulargewicht, nämlich bis über das Vierfache. Die Überdrucktheorie vermag hierfür nur die Erklärung zu liefern, daß sich die gelösten Stoffe in den verschiedenen Lösungsmitteln in verschiedenartigen Assoziationszuständen befinden und daß z. B. das Benzol, in dem diese höheren Assoziationszustände viel häufiger auftreten als einfache Molekulargewichte, besonders befähigt sei, diese höheren Assoziationszustände zu begünstigen oder hervorzurufen. Da wir aber keine von einem Lösungsmittel ausgehenden Kraftwirkungen kennen oder uns auch nur vorstellen können, welche einen gelösten Stoff zu einem Zusammenschluß zu Mehrfachmolekülen veranlassen könnten, so muß diese Erklärung als unbefriedigend bezeichnet werden. Abgesehen natürlich von den jedoch nur äußerst seltenen Fällen, in denen der gelöste Stoff auch in der koexistierenden Gasphase in der Form von Mehrfachmolekülen auftritt und demnach wirklich assoziiert ist.

Die Unterdrucktheorie liefert für das Auftreten osmotischer Mehrfachmoleküle eine andere Erklärung. Nach ihr werden die osmotischen Erscheinungen auf die von dem Lösungsmittel auf den gelösten Stoff ausgeübten Lösungskräfte zurückgeführt, wobei wir den Molekülen des Lösungsmittels je nach ihrer Konstitution ein oder mehrere Anlagerungszentren zuschreiben müssen. Auf Grund unserer Kenntnisse des allgemeinen chemischen Verhaltens der verschiedenen Typen von Molekülen werden wir z. B. dem Wasser, den einwertigen Alkoholen, den Äthern und dem Fluorwasserstoff nur ein Anlagerungszentrum, den organischen Säuren (Hydroxyl- und Carboxylsauerstoff) und dem Diäthylendioxyd (Dioxan) zwei und dem Benzol und seinen Derivaten sogar bis zu sechs Anlagerungszentren zuzuschreiben

haben. Demzufolge sollten in den Lösungsmitteln des ersten Types nur normale[1]), in denen des zweiten höchstens doppelte, in den zyklischen Kohlenwasserstoffen dagegen noch höhere osmotische Molekulargewichte auftreten. Ich habe die umfangreiche Literatur über osmotische Molekulargewichtsbestimmungen durchgesehen und diese Folgerung durchaus bestätigt gefunden und glaube diesen Befund als eine wesentliche Stütze meiner Auffassung von dem Zustandekommen des osmotischen Druckes werten zu können[2]).

Die vorstehenden Ausführungen bedürfen noch einer Ergänzung nach zwei Seiten. Auf Grund der bisherigen Darlegungen sollte auch der Fall möglich sein, daß die Moleküle eines mehrere Wirkungszentren besitzenden gelösten Stoffes mehrere Moleküle des Lösungsmittels anlagerten und hierdurch im Sinne der obigen Ausführungen ein kleineres osmotisches Molekulargewicht ergeben als dem Formelgewicht entspricht. Solche Fälle liegen nicht vor, denn die Fälle, in denen elektrolytische Dissoziation eintritt, sind in anderer Weise zu deuten. Wir haben hieraus wohl die Folgerung zu ziehen, daß für die Lösungskräfte nur die Wirkungszentren der in großer Überzahl vorhandenen Moleküle des Lösungsmittels maßgebend sind, da es sich ja darum handelt, daß die Moleküle des gelösten Stoffes zwischen denen des Lösungsmittels im Lösungszustande gehalten werden. Eine völlig befriedigende Antwort auf diese Frage werden wir erst geben können, wenn das Wesen der Lösungskräfte näher erforscht ist.

Die Tatsache, daß ein gelöster Stoff, z. B. Alkohol in Benzol, ein mehrfaches osmotisches Molekulargewicht ergibt, haben wir dahin gedeutet, daß ein Molekül Benzol mehrere Moleküle Alkohol anlagert. Wenn nun auch die Möglichkeit einer solchen mehrfachen Anlagerung kaum zu bezweifeln ist, so ist die Frage berechtigt, warum sich in einer verdünnten Lösung, z. B. von Alkohol in Benzol, in der den einzelnen Alkoholmolekülen doch viele Benzolmoleküle zur Verfügung stehen, gerade mehrere Alkoholmoleküle an ein Benzolmolekül anlagern. Hierauf aber kann man wohl die befriedigende Antwort geben, daß ein Benzolmolekül, das schon eine Anlagerungsaffinität betätigt hat und dessen symmetrische Verhältnisse

[1]) Ich sehe hierbei von den Fällen des Eintritts einer elektrolytischen Dissoziation ab; hebe aber hervor, daß gerade die Erklärung der elektrolytischen Lösungskräfte für mich den Anstoß gegeben hat, die hier dargelegte Theorie zu entwickeln. Näheres siehe K. Fredenhagen, ZS. f. phys. Chem. **152**, 321, 1931; ZS. f. Elektrochem. **37**, 257, 1931. — [2]) Die ausführlichen Belege werden in der schon in der Einleitung erwähnten weit umfangreicheren Arbeit zusammengestellt werden, welche gemeinsam von Walter Hückel, Gerhard Jung und mir an anderer Stelle erscheinen wird.

hierdurch gestört sind, bevorzugt imstande sein wird, noch mehrere Anlagerungsaffinitäten zu betätigen.

l) Die thermodynamischen Bedingungen für das Zustandekommen des osmotischen Druckes und der Dampfdruckerniedrigung nach der Unterdrucktheorie. Wenn wir nunmehr im Sinne Plancks die Bedingungen formulieren, welche notwendig und hinreichend sind, damit ein Zweistoffsystem den Gesetzen des osmotischen Druckes nach der Unterdrucktheorie folgt, so bleiben zunächst die beiden ersten Bedingungen dieselben wie bei der Überdrucktheorie. Die dritte Bedingung ist dagegen durch folgende zu ersetzen:

Die Unterdrucktheorie der osmotischen Erscheinungen kann nur gelten:

a) in dem Bereich so verdünnter Lösungen, in dem die Lösungskräfte konzentrationsunabhängig sind;

b) unter der Voraussetzung, daß die Lösungskräfte zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und denen des gelösten Stoffes dem Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen folgen;

c) und unter der weiteren Voraussetzung, daß die Lösungskräfte so groß sind, daß das Lösungsmittel die der Anzahl seiner Wirkungszentren entsprechende Anzahl Mole des gelösten Stoffes auch tatsächlich hinreichend fest zu binden vermag. Wenn die Lösungskräfte gegen Null konvergieren, verschwindet zugleich mit dem Aufhören des osmotischen Druckes die Dampfdruckerniedrigung. Wir haben dann keine Lösung, sondern nur noch ein Gemisch.

m) Die van't Hoffsche Zurückführung des osmotischen Druckes auf die anziehenden Kräfte, welche die gelösten Teilchen auf das Lösungsmittel ausübt. In seiner berühmten Arbeit „Die Gesetze des chemischen Gleichgewichts für den verdünnten, gasförmigen oder gelösten Zustand" macht van't Hoff über die Proportionalität des osmotischen Druckes mit der Konzentration die folgenden Ausführungen[1]).

„Man kann a priori die Notwendigkeit dieser Proportionalität im Falle der gelösten Stoffe ebenso wie in dem der Gase verstehen. Wenn in der Tat die ersteren genügend verdünnt sind, so wird ein jedes der gelösten Teilchen unabhängig von den anderen auf das Lösungsmittel die gleiche Anziehung ausüben und die gesamte Anziehung, welche man durch den osmotischen Druck mißt, wird folglich proportional sein der Anzahl der Teilchen in der Volumeneinheit, d. h. der Konzentration der Lösung."

[1]) Kgl. Schwed. Akad. d. Wiss. 1885; siehe auch Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Nr. 110, S. 12.

Wir sehen hieraus, daß van 't Hoff selbst den osmotischen Druck ursprünglich auf Kräfte zurückgeführt hat, welche die Moleküle des Gelösten auf die des Lösungsmittels ausüben. Später hat van 't Hoff zu diesen Ausführungen allerdings die Anmerkung gemacht: „Diese Beweisführung ist durch eine kinetische zu ersetzen." Wir dürfen zu dieser Anmerkung jedoch wohl hinzufügen, daß die kinetische Betrachtungsweise in keiner Weise zu der Annahme von anziehenden Kräften im Gegensatz steht, sondern daß allein die Annahme solcher Kräfte, wie wir ausgeführt haben, eine ausreichende Grundlage für eine befriedigende kinetische Deutung des osmotischen Druckes zu geben vermag.

Wenn ich noch darauf hinweise, daß van 't Hoff die Frage stets offengelassen hat, ob der osmotische Druck von dem gelösten Stoff oder von dem Lösungsmittel ausgeübt werde, daß er selbst stets nur betont hat, daß der von ihm eingeschlagene Gedankengang die *Größe* des osmotischen Druckes richtig wiedergibt, und daß er auch in seinen späteren Arbeiten [siehe die von ihm herausgegebenen Vorlesungen[1])] die osmotischen Gesetze immer nur empirisch einführt und weder auf kinetischem Wege noch auf Grund anderer Annahmen ableitet, so scheint es, daß van 't Hoff selbst die bisher vorliegenden Erklärungen für das Zustandekommen des osmotischen Druckes nicht als befriedigend angesehen hat.

Da ich weiter zeigen konnte, daß die von M. Planck eingeführte kritische thermodynamische Betrachtungsweise zugunsten einer Theorie spricht, welche die osmotischen Erscheinungen auf die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Gelöstem zurückführt, so scheint es berechtigt, die entwickelte Unterdrucktheorie einer weiteren kritischen Prüfung auf ihre Brauchbarkeit zu unterziehen, und zwar um so mehr, als sie eine Brücke zu den Lösungskräften schlägt und neue Gesichtspunkte für eine Theorie der konzentrierten Lösungen gibt.

Greifswald, Chemisches Institut, Abteilung für physikalische Chemie, den 25. Oktober 1933.

---

[1]) J. H. van 't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. Braunschweig 1899.

Zur Elektronenleitung in Alkalihalogenidkristallen.

1. Teil. Stationäre Ströme.

Von **R. Hilsch** und **R. W. Pohl** in Göttingen.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Oktober 1933.)

Bei der Abwanderung der lichtelektrisch oder thermisch abgetrennten Elektronen bleiben an ihrem Ursprungsort positive Restladungen zurück. Diese müssen durch Ersatzströme ausgeglichen werden. Die vorliegende Mitteilung bringt Beispiele für diesen Ausgleich, teils durch nachrückende Elektronen, teils durch Ionen des Dunkelstromes.

§ 1. Übersicht. In unseren Untersuchungen über Elektronenleitung in Kristallen kehren seit Beginn ständig zwei Punkte wieder. Der erste ist von grundsätzlicher Bedeutung: Man kann die Elektronenleitung in Kristallen nur bei genauer Kenntnis und Berücksichtigung der optisch nachweisbaren Energiestufen verstehen. Man kann also bei den Kristallen nicht anders verfahren als bei der Aufklärung der Elektrizitätsleitung in Gasen. Der zweite Punkt betrifft die Beobachtungsart: Wir benutzen überwiegend lichtelektrisch abgespaltene Elektronen und beschränken uns dabei auf die Einsatzwerte der Elektronenströme. Diese Beschränkung dient lediglich der Vereinfachung der Versuchsbedingungen. An sich sind stationäre Elektronenströme in Kristallen möglich[1]), nur werden sie oft durch Nebeneinflüsse gestört. Das möchten wir im ersten Teil dieser Arbeit für den Fall der Alkalihalogenidkristalle näher ausführen. Dabei berühren wir die Frage des Elektronenursprungs nur soweit, als sie für die Deutung der stationären Ströme nötig ist. Eine systematische Übersicht über den Ursprung der Elektronen soll dann im zweiten Teile folgen.

§ 2. Die Versuchsanordnung ist recht einfach. Der Stromkreis enthält außer dem Kristall eine Batterie von 250 Volt Spannung und ein Einfadenvoltmeter (1 Skt. = 0,1 Volt) mit parallel geschaltetem, unpolarisierbarem Widerstand. ($5 \cdot 10^6$ bis 10^{10} Ohm). Die Kristalle befinden sich im Innern eines elektrischen Ofens mit Quarzfenstern. Es sind kistenförmige Spaltstücke von etwa $8 \times 5 \times 2$ mm³ Größe. Die 8×5 mm² großen Flächen sind mattiert und mit Graphitelektroden versehen. Die Voltmeterausschläge werden photographisch registriert. Die Registrierkurven werden durchgepaust und für den Druck auf $^4/_{10}$ verkleinert.

Sämtliche Stromzeitkurven in den Fig. 1 bis 12 enthalten einen Schönheitsfehler, nämlich eine Einstelldauer des Voltmeterfadens in der Größen-

[1]) B. Gudden u. R. Pohl, ZS. f. Phys. **30**, 14, 1924, § 5.

ordnung 0,3 Sek. Diese ist durch die hohe Kapazität der langen Leitung zwischen Kristall und Voltmeter (etwa 10^{-10} Farad) bedingt. Durch einen Umbau der Apparatur hätten wir diese Einstelldauer bis auf etwa 0,1 Sek. verkleinern können. Das lohnte aber keineswegs, denn der trägheitslose Einsatz der Elektronenströme erfolgt in Wirklichkeit in weniger als 10^{-4} Sek. [1]).

Die Belichtung des Kristalles erfolgt absichtlich nicht monochromatisch, sondern durch das unzerlegte Licht einer Wolframlampe mit einstellbarer Belastung. Es sollen sich alle optischen Absorptionsbanden zwischen 0,4 und 1 μ an der Elektronenlieferung beteiligen. Bei den NaCl-Kristallen beispielsweise sind das die Banden der Farbzentren, der „erregten" Farbzentren und der kleinen Kolloide. Die Herkunft der Farbzentren ist zwar hier ohne Belang, sie wird aber trotzdem bei den einzelnen Meßreihen vermerkt werden.

§ 3. Überwiegende Elektronenströme. Wir beginnen in Fig. 1 mit einem natürlichen additiv verfärbten NaCl-Kristall bei 140 Zentigrad. Die Zahl

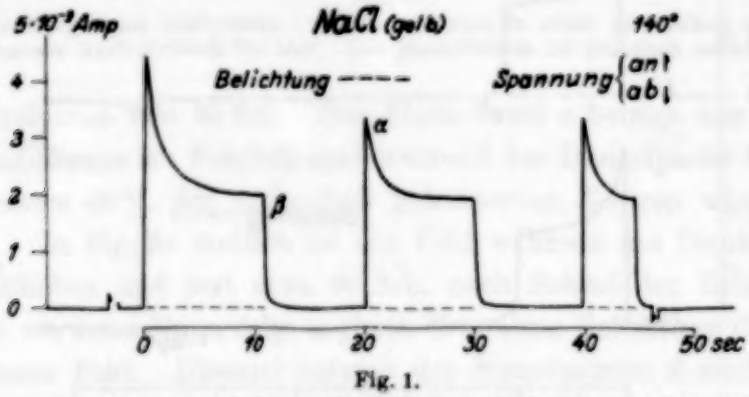


Fig. 1.
Beim Fehlen eines merklichen elektrolytischen Dunkelstromes kann sich ein stationärer Elektronenstrom nur unter erheblicher Zentrenpolarisation einstellen. Natürlicher, additiv verfärbter NaCl-Kristall.

der Farbzentren [2]) pro Kubikzentimeter beträgt etwa $1{,}3 \cdot 10^{16}$, der Abstand der Farbzentren voneinander im Mittel also etwa $4 \cdot 10^{-6}$ cm. Der elektrolytische Dunkelstrom [noch durchaus im Gebiet der Störleitung [3])] ist nicht mehr erkennbar. Es ist

der Dunkelstrom $= 2 \cdot 10^{-11}$ Amp.,
der Einsatzwert des Lichtstromes $= 450 \cdot 10^{-11}$ Amp.,
der Dauerwert des Lichtstromes $= 200 \cdot 10^{-11}$ Amp.

[1]) W. Flechsig, ZS. f. Phys. **33**, 372, 1925, Fig. 4. — [2]) Berechnet aus der optischen Absorptionskonstante von etwa $K = 0{,}3\,\mathrm{mm}^{-1}$, vgl. R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **68**, 721, 1931. — [3]) Vgl. W. Lehfeldt, ZS. f. Phys. **85**, 717, 1933.

Der stationäre Elektronenstrom übertrifft den elektrolytischen Dunkelstrom also um rund zwei Zehnerpotenzen.

Der stationäre Strom entspricht einem Gleichgewicht zwischen den abwandernden Elektronen und ihrem Ersatz durch nachrückende, teils lichtelektrisch, teils thermisch ausgelöste Elektronen[1]). Im Gleichgewichtszustand ist in Fig. 1 rund die Hälfte der elektronenliefernden Farbzentren

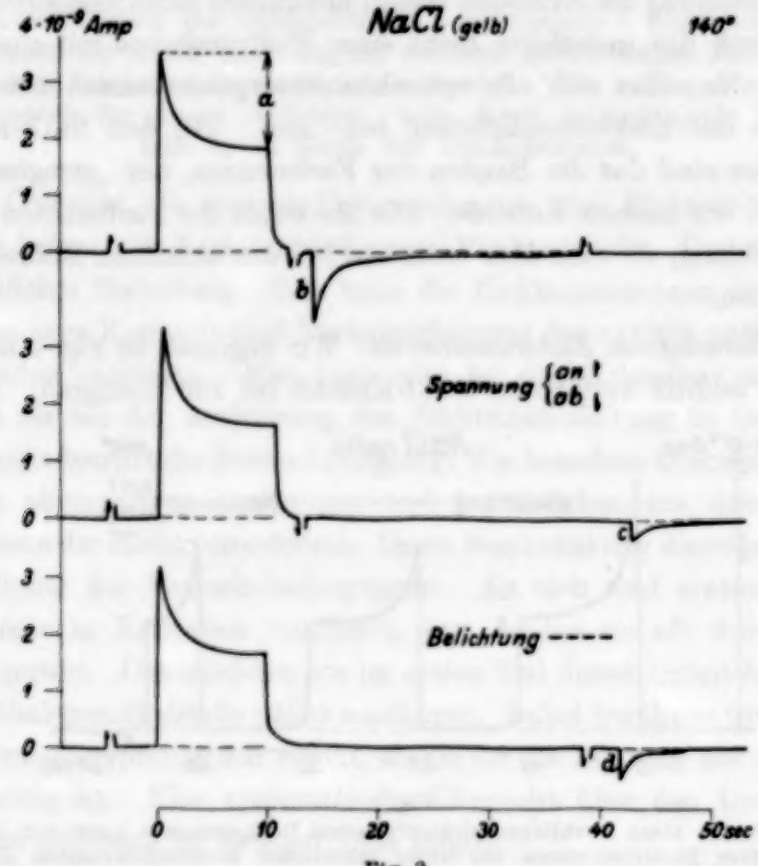


Fig. 2.
Die Stromzacken b bis d entstehen durch eine zweite Belichtung bei kurz geschlossenen Elektroden durch das Feld der Zentrenpolarisation. Ihre während der Dunkelpause abnehmende Größe zeigt den zeitlichen Zerfall der Zentrenpolarisation.

durch eine „Zentrenpolarisation" ausgeschieden. Das Wort Zentrenpolarisation soll besagen: Durch die Trennung des Elektrons von seiner zurückbleibenden positiven Restladung wird das Feld *lokal* bis auf Null geschwächt.

Der Bestand der durch Zentrenpolarisation ausgeschiedenen Farbzentren vermindert sich in der Dunkelpause. Das ergibt sich aus zweierlei Beobachtungen: Erstens liegt die Zacke α in Fig. 1 erheblich über dem stationären Wert β nach Schluß der voraufgegangenen Belichtung. Zweitens

[1]) „Ersatzstrom", „positiver Primärstromanteil".

aus den in Fig. 2 dargestellten Beobachtungen. Man findet in den drei einzelnen Horizontalreihen je eine Belichtung mit nachfolgender Abschaltung des äußeren Feldes. Nach Kurzschluß der Elektroden wird der Kristall ohne äußeres Feld zum zweitenmal belichtet. In Fig. 2a geschieht das unmittelbar nach Beseitigung des äußeren Feldes. Der Strom beginnt mit einem Einsatzwert b, und das sind noch 80% der Differenz a zwischen dem Einsatzwert und dem stationären Wert während der Belichtung. In Fig. 2b liegt zwischen der Beseitigung des äußeren Feldes und der zweiten Belichtung

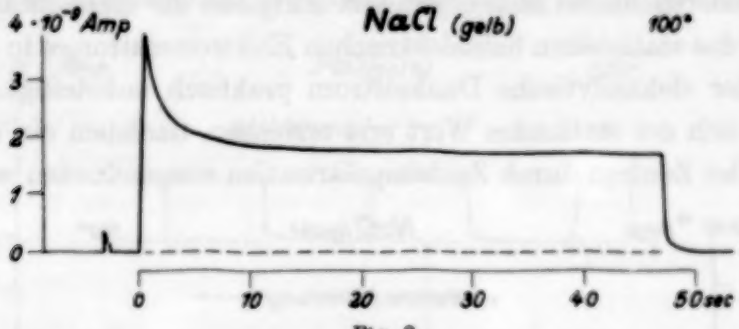


Fig. 3.
Einstellung eines stationären Elektronenstromes in einen natürlichen additiv verfärbten NaCl-Kristall bei 100°. Der Dunkelstrom ist praktisch unbeteiligt.

eine Dunkelpause von 30 Sek. Der Einsatzwert c beträgt nur noch 20% der Stromdifferenz a. Folglich sind während der Dunkelpause von 30 Sek. Dauer weitere 60% der anfänglich polarisierten Zentren wieder feldfrei geworden. In Fig. 2c endlich ist das Feld während der Dunkelpause erhalten geblieben und erst etwa 30 Sek. nach Schluß der Belichtung abgeschaltet worden. Dann folgt sogleich die zweite Belichtung des Kristalls ohne äußeres Feld. Diesmal beträgt der Einsatzstrom d noch 30% der Stromdifferenz a. Das äußere Feld hat also die Beseitigung der Zentrenpolarisation zwar etwas verringert, aber keineswegs verhindert.

Die Fig. 3 zeigt uns einen stationären lichtelektrisch ausgelösten Elektronenstrom bei tieferer Temperatur, nämlich bei 100°. Hier ist

der Dunkelstrom $= 3 \cdot 10^{-11}$ Amp.,
der Einsatzwert des Lichtstromes $= 380 \cdot 10^{-11}$ Amp.,
der Dauerwert des Lichtstromes $= 170 \cdot 10^{-11}$ Amp.

Hier scheiden also vor Einstellung des Dauerstromes rund 55% aller Farbzentren durch Polarisation aus, bis zwischen den abwandernden und den nachrückenden Elektronen ein Gleichgewichtszustand erreicht wird. Dabei muß zur Aufrechterhaltung des Dauerstromes die Belichtung bis unmittelbar an die Kathode reichen, sonst würde eine Nachlieferung der Elektronen an der Grenze fehlen.

Nach den Versuchen dieses Paragraphen haben wir also in den natürlichen Natriumchloridkristallen infolge der Anwesenheit der Farbzentren praktisch eine reine Elektronenleitung. Der Elektronenstrom übertrifft den elektrolytischen Dunkelstrom in unseren Beispielen um rund 2 Zehnerpotenzen. Das stimmt durchaus überein mit den Beobachtungen Dr. Stasiws[1]) bei höheren Temperaturen und mit einer Nachlieferung von Elektronen aus der Kathode. Der Unterschied liegt nur in der Elektronenabspaltung; sie erfolgt hier optisch, bei Dr. Stasiw thermisch.

§ 4. Dauerströme bei elektrolytischem Ausgleich der Restladung. An der Ausbildung des stationären lichtelektrischen Elektronenstromes in den Fig. 1 bis 3 war der elektrolytische Dunkelstrom praktisch unbeteiligt. Infolgedessen ließ sich der stationäre Wert erst erreichen, nachdem ein namhafter Bruchteil aller Zentren durch Zentrenpolarisation ausgeschieden war. Diese

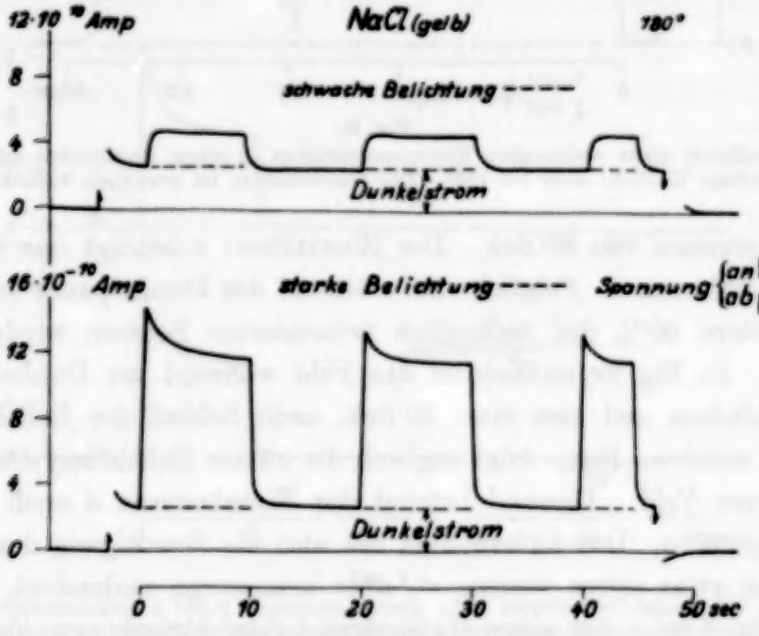


Fig. 5.

Fig. 4.

Fig. 4 und 5.
Geringe Zentrenpolarisation bei gleicher Größenordnung des Elektronenstromes und des elektrolytischen Dunkelstromes. Natürlicher additiv verfärbter NaCl-Kristall.

Verluste durch Zentrenpolarisation lassen sich erheblich verringern, falls man den elektrolytischen Dunkelstrom zum Ausgleich der positiven Restladungen zu Hilfe nimmt. Das zeigen uns die Fig. 4 und 5. In Fig. 4 beträgt

der Dunkelstrom $25 \cdot 10^{-11}$ Amp.,
der Einsatzwert des Lichtstromes $124 \cdot 10^{-11}$ Amp.,
der Dauerwert des Lichtstromes $92 \cdot 10^{-11}$ Amp.

[1]) O. Stasiw, Gött. Nachr., math.-phys. Kl., 1932, S. 261, Heft 3.

Der elektrolytische Dunkelstrom beträgt also rund 20% des Lichtstromes, und es fallen jetzt nur noch etwa 26% der Farbzentren durch Polarisation aus. Anders in Fig. 5. Dort beträgt

der Dunkelstrom $24 \cdot 10^{-11}$ Amp.,
der Einsatzwert des Lichtstromes $21 \cdot 10^{-11}$ Amp.,
der Dauerwert des Lichtstromes $20 \cdot 10^{-11}$ Amp.

Die Stromzeitkurve während der Belichtung ist angenähert rechteckig, der elektrolytische Ausgleich der positiven Restladung ergibt Lichtströme ohne

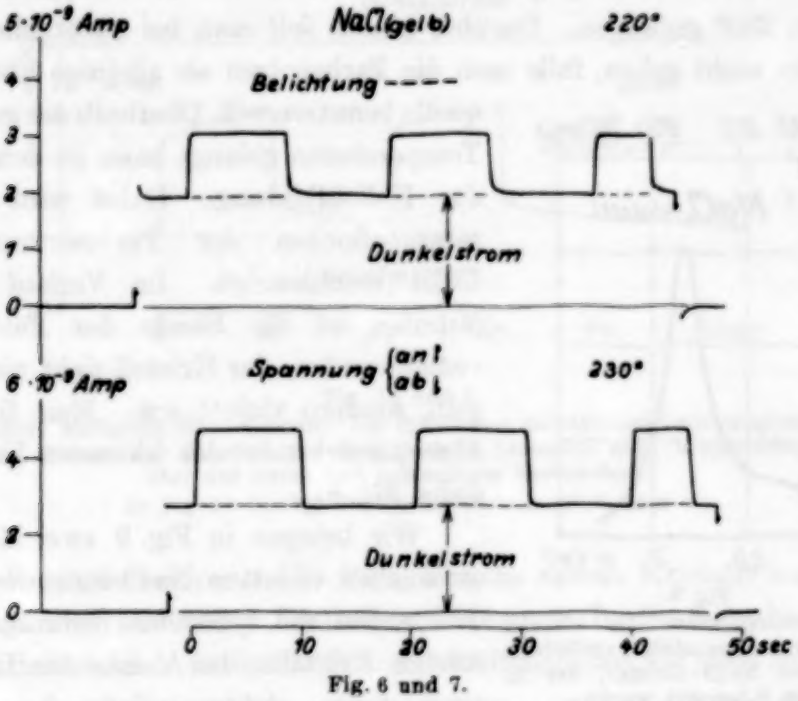


Fig. 6 und 7.
Einstellung der stationären Lichtströme ohne Zentrenpolarisation beim Überwiegen des elektrolytischen Dunkelstromes.

Zentrenpolarisation, also ohne Ausschaltung elektronenliefernder Farbzentren. Demgemäß zeigt der Kristall auch bei kurzgeschlossenen Elektroden kein inneres Feld. Man kann durch Belichtung nicht mehr eine Stromzacke wie die in Fig. 2 mit b bezeichnete hervorrufen.

In Fig. 5 waren elektrolytischer Strom und Elektronenstrom noch praktisch gleich groß. Noch günstiger werden die Verhältnisse beim Überwiegen des elektrolytischen Dunkelstromes. Beispiele hierfür finden wir in den Fig. 6 und 7. Die Daten lauten in Fig. 6

Dunkelstrom $i = 190 \cdot 10^{-11}$ Amp.,
Lichtstrom $= 110 \cdot 10^{-11}$ Amp.,

und in Fig. 7

Dunkelstrom $i = 280 \cdot 10^{-11}$ Amp.,
Lichtstrom $= 200 \cdot 10^{-11}$ Amp.

Wieder sind in beiden Fällen die Stromzeitkurven rechteckig, wieder fehlt der Zentrenausfall durch Zentrenpolarisation.

§ 5. Elektrolytischer Ladungsausgleich bei höheren Temperaturen und Kolloide als Elektronenquelle. Je höher der elektrolytische Dunkelstrom, desto leichter der Ausgleich der positiven Restladungen. In Fig. 6 und 7 sind wir zur Herstellung großer Dunkelströme bis zu Temperaturen von 220 bzw. 230° gegangen. Darüber hinaus soll man bei natürlichen NaCl-Kristallen nicht gehen, falls man die Farbzentren als alleinige Elektronenquelle benutzen will. Oberhalb der genannten Temperaturen gelangt man in den Bereich der Kolloidbildung. Dabei wird das Zusammenflocken der Farbzentren durch Licht beschleunigt. Im Verlauf etlicher Minuten ist die Bande der Farbzentren verschwunden, der Kristall sieht nicht mehr gelb, sondern violett aus. Man findet die Absorptionsbande des kleinsten Kolloids[1]), siehe Fig. 8.

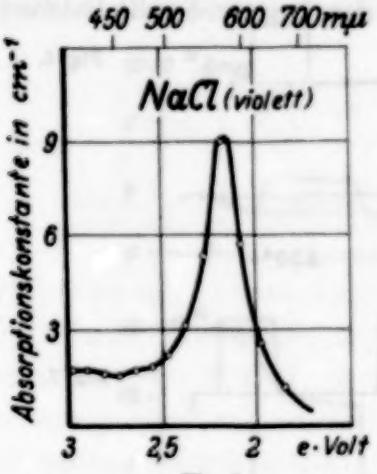


Fig. 8.
Absorptionsspektrum des kleinen Kolloides in dem additiv verfärbten natürlichen NaCl-Kristall, der in Fig. 9 benutzt wurde. Gemessen von Dr. Mollwo.

Wir bringen in Fig. 9 zwei Meßreihen an solchen violetten NaCl-Kristallen. Alle drei zeigen die typischen Stromzeitkurven solcher Kristalle, bei denen das Licht aus *einer* Sorte elektronenliefernder Zentren eine zweite, ebenfalls elektronenliefernde Zentrensorte aufbaut[2]). Die im Dunkeln vorhandenen Zentren sind in Fig. 9 das kleine Kolloid, die vom Licht neu geschaffenen Zentren sind die gewöhnlichen Farbzentren, aber nur von kleiner Lebensdauer.

Das Licht zerteilt einzelne Kolloidteilchen durch Elektronenabspaltung. Die Elektronen rücken, unterwegs vorübergehend Farbzentren bildend, auf die Anode zu. Das führt zu einer Verarmung des Kolloids an der Kathode, der Kristall wird dort allmählich farblos (beobachtet).

Wie bekannt, bleiben die kleinen Kolloide auch bei Zimmertemperatur erhalten. Man kann sie dann auch bei tiefen Temperaturen als lichtelektri-

---

[1]) E. Mollwo, Gött. Nachr. 1932, S. 254, Heft 3. — [2]) B. Gudden u. R. W. Pohl ZS. f. Phys. **31**, 651, 1925, Fig. 3.

sche Elektronenquelle benutzen, muß dann aber auf den elektrolytischen Ausgleich der positiven Restladungen verzichten.

Wichtig scheint uns hingegen nur die Beobachtung bei hohen Temperaturen, wie in Fig. 9. Denn dann zeigen die Alkalihalogenidkristalle die

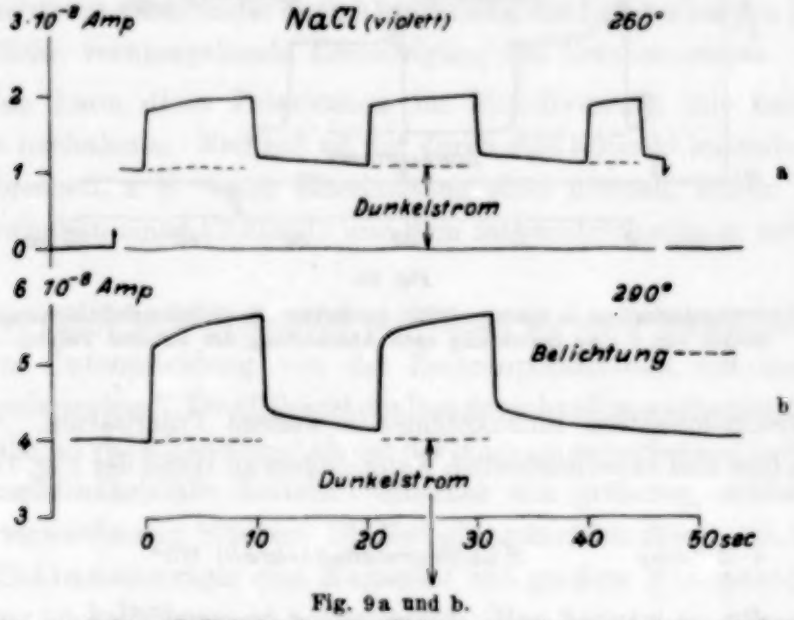


Fig. 9a und b.
Additiv verfärbter NaCl-Kristall. Die Elektronen entstammen beim trägheitslosen Einsatz des Stromes nur dem Kolloid, hinterher auch neugebildeten, aber nur kurze Zeit beständigen Farbzentren.
In Fig. 9b beträgt der Dunkelstrom $4 \cdot 10^{-8}$ Amp.

Gestalt der Stromzeitkurve, die für zahlreiche andere Kristalle mit hohem Brechungsindex und hoher Dunkelleitfähigkeit (z. B. die Silberhalogenide) charakteristisch ist. Aus diesem Grunde veröffentlichen wir diese Messungen.

§ 6. Dauerströme in Schmelzflußkristallen. Bei Schmelzflußkristallen beobachtet man in günstigen Fällen genau so einfache Erscheinungen wie in den langsam gewachsenen natürlichen Kristallen. Nur muß man Schmelzflußkristalle mit natürlichen Kristallen mit etwas höherer Temperatur vergleichen. Bekanntlich wirken alle Fehler der schnell gewachsenen künstlichen Kristalle stets im Sinne einer Temperaturerhöhung[1]). So zeigt Fig. 10 die Stromzeitkurven für einen additiv verfärbten NaCl-Kristall bei 140°. Sie entspricht der am natürlichen NaCl bei 180° gemessenen Kurve in Fig. 4.

[1]) Wir erinnern z. B. an die Zunahme der Halbwertsbreite der Farbzentrenbande (*F*-Bande) und die gleichzeitige Verschiebung des Bandenmaximums zu längeren Wellen beim Übergang von natürlichen zu Schmelzflußkristallen. Vgl. W. Flechsig, ZS. f. Phys. **36**, 605, 1926, § 6, Tabelle 1 und 2. Neuere Beispiele finden sich bei E. Rexer, ebenda **86**, 1, 1933, Fig. 6; und in einer wichtigen Anwendung bei A. Smekal, Phys. ZS. **34**, 633, 1933, § 4.

Im allgemeinen stellt sich jedoch bei fast allen Schmelzflußkristallen eine außerordentlich störende Nebenerscheinung ein, nämlich eine zusätzliche,

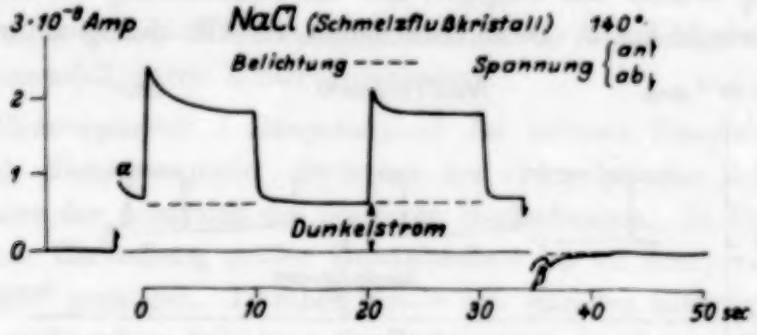


Fig. 10.

Zentrenpolarisation in einem additiv verfärbten NaCl-Schmelzflußkristall. Rechts von β eine Belichtung nach Abschaltung des äußeren Feldes.

zur Zentrenpolarisation hinzukommende weitere Polarisation. Wir beschreiben ihre drei experimentellen Kennzeichen an Hand der Fig. 11 und 12.

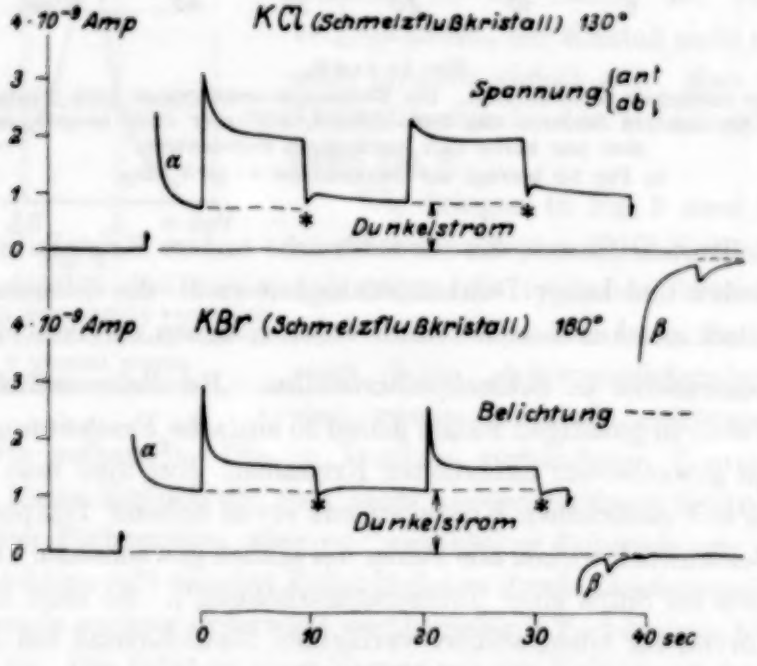


Fig. 11.

Fig. 12.

Fig. 11 und 12.

In Schmelzflußkristallen tritt außer der Zentrenpolarisation meist noch eine weitere „Schichtpolarisation" auf, die auch den elektrolytischen Dunkelstrom beeinflußt und ihn bei den mit einem Stern markierten Zeiten vorübergehend erniedrigt.

Es sind Stromzeitkurven an einem KCl und an einem KBr-Schmelzflußkristall.

Die Kennzeichen sind

1. eine sehr träge Einstellung des Dunkelstromes beim Anlegen oder Abschalten des äußeren Feldes. Man beachte die Kurvenstücke α und β.

2. Die Polarisation beeinflußt nicht nur den Lichtstrom, sondern auch den Dunkelstrom. Man findet nach Abschaltung des Lichtes bei den Zacken * eine deutliche vorübergehende Erniedrigung des Dunkelstromes.

3. Man kann diese Polarisation im Modellversuch mit natürlichen Kristallen nachahmen: Man hat sie nur durch eine schlecht leitende Schicht zu unterbrechen, z. B. durch Einschaltung eines dünnen, klaren Kristallstückes zwischen einer Elektrode und dem farbzentrenhaltigen natürlichen Kristall.

Wegen dieses Modellversuches bezeichnen wir diese zusätzliche Polarisation zur Unterscheidung von der Zentrenpolarisation mit dem Wort „Schichtpolarisation". Zweifellos ist der Bau der schnell gewachsenen Schmelzflußkristalle ein viel schlechterer als der der langsam gewachsenen natürlichen. Die Schmelzflußkristalle bestehen offenbar aus gröberen, schlecht miteinander verwachsenen Stücken. Die Zwischenschichten dieser Stücke bilden für alle Elektrizitätsträger eine Kapazität mit großem Widerstand. Diese Vorstellung ist keineswegs ad hoc gemacht. Man benutzt sie allgemein zur Erklärung der bekannten dielektrischen Nachwirkungserscheinungen.

Im Beispiel der Fig. 11 ist die Störung durch die Schichtpolarisation ja verhältnismäßig geringfügig. Sie kann aber sehr lästige Ausmaße annehmen, insbesondere, wenn Lichtströme und Dunkelströme von der gleichen Größenordnung werden. Die Einzelheiten sind für einen größeren Kreis ebensowenig von Interesse wie etwa Isolationsschwierigkeiten bei elektrostatischen Versuchen. Darum verzichten wir auf ihre Beschreibung.

Zusammenfassung.

1. Stationäre Elektronenströme entstehen in Alkalihalogenidkristallen nur beim Ausgleich der positiven Restladungen. Dieser kann auf zwei Weisen erfolgen:

a) Bei überwiegender Elektronenleitung durch nachrückende Elektronen, jedoch stets mit namhaftem Ausfall elektronenliefernder Zentren durch lokale Polarisation („Zentrenpolarisation"), Beispiel in den Fig. 1 bis 3.

b) Durch einen elektrolytischen Dunkelstrom. Übertrifft seine Größe die des Elektronenstromes, so tritt kein Ausfall an Zentren mehr auf, die Stromzeitkurven nehmen rechteckige Gestalt an (Fig. 6 und 7).

Die Angaben über den Ausgleich der positiven Restladungen gelten sowohl für optisch wie thermisch ausgelöste Elektronenströme.

2. Für eine optische Auslösung kann man als elektronenliefernde Zentren auch Kolloide benutzen. Sie werden dabei vorübergehend durch das Licht wieder in Farbzentren aufgelöst. Die Stromzeitkurve zeigt den typischen Verlauf eines lichtelektrischen Stromes, bei dem das Licht aus *einer* elektronenliefernden Zentrensorte eine zweite, ebenfalls elektronenliefernde Zentrensorte aufbaut. Beispiele in Fig. 9.

3. In Schmelzflußkristallen überlagert sich der leicht übersehbaren Zentrenpolarisation eine weitere „Schichtpolarisation". Diese setzt alle in Kristallen fließenden Ströme herab und muß nach Modellversuchen auf unsichtbare, schlecht leitende Zwischenschichten in den Schmelzflußkristallen zurückgeführt werden. Diese, lediglich durch Unvollkommenheiten des Kristallbaues bedingte Polarisation ist die lästigste Fehlerquelle bei allen Untersuchungen über Elektronenleitung in Schmelzflußkristallen.

Göttingen, I. Physikalisches Insitut der Universität, Oktober 1933.

Verschiebung und unsymmetrische Verbreiterung von Absorptionslinien durch Fremdgase[1]).

Von **Chr. Füchtbauer** und **F. Gössler** in Rostock.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Oktober 1933.)

Beim zweiten und dritten Dublett der Cäsiumhauptserie werden die durch Einwirkung von Helium, Neon, Argon, Stickstoff, Wasserstoff erhaltenen Absorptionskurven aufgenommen. Verschiebung, Halbwertsbreite und Unsymmetrie werden bestimmt; letztere beiden Größen auch beim Kalium (mit H_2 und N_2). Es gibt neben der Rotverschiebung auch Violettverschiebung. Die Verschiebung ist der Dichte proportional. Bei den drei Edelgasen nimmt die Verschiebung mit dem Serienglied zu, beim N_2 ab. Beim Übergang zur höheren Serienlinie wechselt bei N_2 und Ne die Unsymmetrie vom Rot (für 4555 Å) zu Violett (für 3876 Å). Die Verbreiterung ist bei Cäsium größer als bei der entsprechenden Kaliumlinie. Nach dem höheren Serienglied hin nimmt sie zu. Die Reihenfolge der Verbreiterung ist bei allen Linien (Cs, K, Na, Hg) für die einzelnen Gase dieselbe: H_2, He, Ar, N_2, Ne. Auffallend ist das Minimum bei Neon. Die beiden Dublettlinien zeigen meist die gleiche Halbwertsbreite, außer bei Verbreiterung durch H_2 im Falle des Kaliums und Cäsiums.

Um auf dem Gebiet der Störung von Spektrallinien durch fremde Gase weiterzukommen, ist es nötig, Verbreiterung, Unsymmetrie und Verschiebung gleichzeitig zu messen. Die Verschiebung der Spektrallinien durch eine größere Anzahl von Gasen wurde zuerst am Quecksilber[2]) genau bestimmt.

In der gleichen Arbeit wurde auch die unsymmetrische Verbreiterung der Quecksilberlinie 2537 Å nach Rot durch die meisten Gase gefunden. Wasserstoff jedoch ergab eine schwache Verbreiterung nach Violett, während die Verschiebung nach Rot ging. H. Meier[3]) fand auch bei den *D*-Linien eine schwache Verbreiterung nach Violett durch Wasserstoff bei gleichzeitiger Rotverschiebung. Die unsymmetrische Verbreiterung der *D*-Linien durch mehrere Gase wurde dann von Minkowski[4]) untersucht. Eine theoretische Bebandlung findet sich bei H. Margenau[5]), M. Kulp[6]),

---

[1]) Die Resultate wurden von Chr. Füchtbauer auf der Physikertagung in Würzburg vorgetragen; vgl. Chr. Füchtbauer u. F. Gössler, Naturwissensch. **21**, 315, 675, 1933. — [2]) Chr. Füchtbauer, G. Joos u. O. Dinkelacker, Ann. d. Phys. **71**, 204, 1923. — [3]) H. Meier, Diss. Rostock 1925. — [4]) R. Minkowski, ZS. f. Phys. **55**, 16, 1929. — [5]) H. Margenau, Phys. Rev. **39**, 860, 1932; **40**, 387, 1932; **43**, 129, 1933. — [6]) M. Kulp, ZS. f. Phys. **79**, 495, 1932.

W. Lenz[1]) und in einem Bericht von V. Weisskopf[2]). Neuerdings haben H. Margenau und W. W. Watson[3]) Verschiebung, Unsymmetrie und Verbreiterung der *D*-Linien durch Stickstoff, Argon und Wasserstoff sehr sorgfältig gemessen. Sie finden in einer eingehenden Diskussion, daß alle Beobachtungen mit Margenaus Theorie verträglich seien.

Die vorliegende Arbeit bringt Resultate einer mehrjährigen Untersuchung über die Cäsium-Absorptionslinien 4555 Å und 3876 Å, die durch reine Gase Helium, Neon, Argon und Stickstoff beeinflußt wurden. Ferner sind einige Zahlen aus den Rostocker Dissertationen von H. Meier und R. Petermann[4]) verwendet. Die Dampfdrucke sind so niedrig, daß sie fua die Breite usw. keinerlei merkbaren Einfluß haben.

Versuchsanordnung.

Strahlengang und Spektrograph. Die Lichtquelle *L* wurde durch eine Linse in die Mitte des Absorptionsrohres abgebildet und von dort auf den Spalt des Spektrographen (Fig. 1). Dieser war der früher benutzte (Auto-

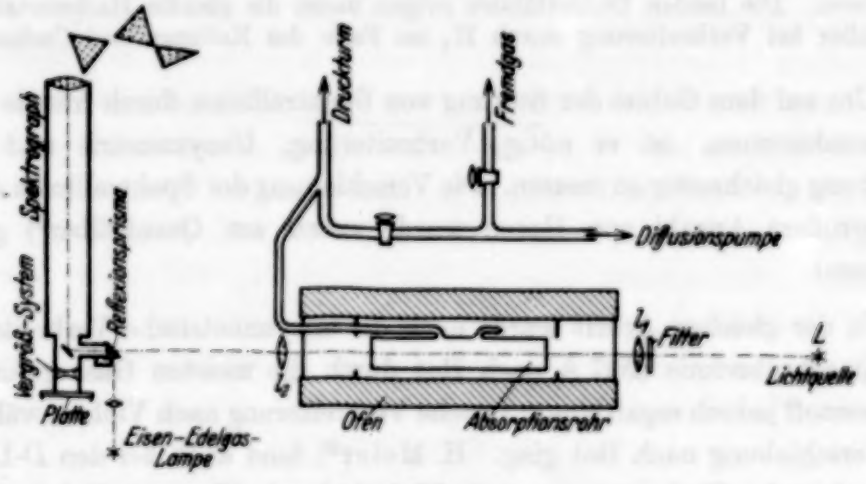


Fig. 1. Versuchsanordnung.

kollimation mit $2^1/_2$ Prismen). Die Spaltbreite betrug 0,02 mm. Bei Aufnahme der blauen Cäsiumlinie wurde das Spektrum durch ein Negativsystem auf das 2- bis $2^1/_2$fache vergrößert. Die Dispersion betrug 1,41 Å/mm. Bei der ultravioletten Linie wurde ohne Vergrößerung gearbeitet. Die Dispersion war hier 2,71 Å/mm.

---

[1]) W. Lenz, ZS. f. Phys. **80**, 423, 1933. — [2]) V. Weißkopf, Phys. ZS. **34**, 1, 1933. — [3]) H. Margenau u. W. W. Watson, Phys. Rev. **44**, 92, 1933. — [4]) H. Petermann, Diss. Rostock 1930.

Als Lichtquelle diente meistens eine Wolframpunktlichtlampe der Osram-A.-G. mit 7,5 Amp. Belastung. Durch etwas unscharfe Abbildung der Anode konnte man Streifen im Kontinuum, die von der Struktur der Anode herrührten, zum Verschwinden bringen. Man erhielt so ein gleichmäßiges Kontinuum.

Zur Vermeidung von falschem Licht, das durch Reflexion und Streuung im Spektrographen besonders bei Autokollimation entsteht, muß das kontinuierliche Spektrum auf einen ziemlich engen Bereich zu beiden Seiten der untersuchten Linie beschränkt werden. Hierzu diente bei der Linie 4555 Å Vorzerlegung durch einen Apparat mit fester Ablenkung, der ein kontinuierliches Spektrum auf den Spalt des Hauptapparates entwarf. Bei der Linie 3876 Å genügt ein 0,5 mm dickes Uvettglas von Schott u. Gen. Zur weiteren Vermeidung unnötigen falschen Lichtes begrenzten wir die Spalthöhe auf nur 1,2 mm.

Absorptionsrohr. Das Absorptionsrohr aus Jenaer Supraxglas hatte aufgeschmolzene ebene Endflächen und war 250 mm lang, 30 mm weit. Es lag in einem 750 mm langen elektrischen Ofen, dessen Enden durch besondere Wicklungen geheizt werden konnten. Die Temperatur hielt man in der Mitte $^1/_2$ Grad tiefer als an den Enden, um einen Cäsiumbeschlag zu vermeiden. Zur Temperaturmessung diente ein Silber-Konstantan-Thermoelement.

Zur Gewinnung des Cäsiums wurde das Chlorid in einem Jenaer Supremaxrohr mit Calciumspänen erhitzt, bis das Rohr zu erweichen begann. (Die weitere Reinigung ist dann viel leichter, als wenn man vom Cäsiummetall unter Petroleum ausgeht.) Hierauf wurde das Cäsium durch mehrmaliges Destillieren an der Diffusionspumpe gereinigt und in kleine Glasröhrchen gefüllt, deren eine Seite zu einer dünnwandigen Kugel aufgeblasen war. Diese wurde an der Apparatur durch ein von einer Spule angezogenes Eisenstück zertrümmert, das Cäsium ins Absorptionsrohr destilliert und dann abgeschmolzen. Zwischen Absorptionsrohr und Gasvorratsgefäß wurde über eine größere Strecke Kalium destilliert zum Abfangen der Quecksilberdämpfe.

Das Absorptionsrohr war mit einem Vorratsvolumen und weiter mit einem 4 m hohen Druckrohr verbunden, das durch Quecksilber von der äußeren Luft abgesperrt war. Nach dem Einfüllen des zur Verbreiterung dienenden Gases wurde ins Druckrohr Quecksilber gegossen und so das Gas im Absorptionsrohr komprimiert. Die Drucke ließen sich von 760 bis 4700 mm variieren. Der Bombenstickstoff war durch glühendes Kupfer vom Sauerstoff befreit und durch Phosphorpentoxyd getrocknet. Bei den

Edelgasen[1]) Helium, Neon, Argon genügte Trocknen durch Phosphorpentoxyd.

Photometrische Methoden und Hilfsmittel. Der Intensitätsverlauf in der Linie wurde photographisch-photometrisch bestimmt[2]). Auf jeder Aufnahme war die Schwärzungskurve mittels Intensitätsmarken festzulegen. Diese lieferte ein Stufenfilter von Zeiss mit fünf platinzerstäubten Streifen von 2 mm Breite. Die Durchlässigkeiten waren:

12,7% 18,6% 28,3% 42,8% 62,5% 100%.

Die an sich bequemste Methode, das Stufenfilter quer vor den Spalt zu legen, erfordert eine ganz gleichmäßige Beleuchtung eines ziemlich langen Spaltstückes. Eine solche liefern aber gerade die stärksten und besten kontinuierlichen Lichtquellen, die man für Absorptionslinien braucht, nicht, weder die Bogenlampe noch die Wolframpunktlichtlampe usw. Deshalb legten wir das Stufenfilter in die Kassette vor die photographische Platte[3]). Die Filterstreifen lagen parallel zur Absorptionslinie soweit entfernt, daß Linie und Stufenfilter sich nicht mehr störten. Davon konnten wir uns überzeugen, indem wir den kontinuierlichen Grund zu beiden Seiten der Linie 4555 Å photometrierten und beiderseits denselben Wert erhielten. Das Kontinuum war eben sehr gleichmäßig, die Stufen konnten daher mehrere Millimeter von der Linie entfernt sein.

Die Schwärzungen auf der Platte wurden mit einem von Dr. Ferd. Waibel, Berlin-Siemensstadt, gelieferten lichtelektrischen Photometer gemessen[4]). Ein Spiegelgalvanometer hoher Empfindlichkeit mißt die Photoströme der Kaliumzelle. Man kann noch Schwärzungen von 2,0 bis 2,2 auf wenige Prozent genau bestimmen. Deshalb konnten die Aufnahmen so stark geschwärzt werden, daß man fast nur im geradlinigen Teil der Schwärzungskurve arbeitet, ein wesentlicher Vorteil.

Plattenmaterial und photographische Entwicklung. Für die Aufnahme der blauen und ultravioletten Cäsiumlinie wurden Eisenberger-Ultrarapidplatten benutzt. Es gibt zwar Platten, die in dem benutzten Gebiet weit empfindlicher sind[5]), aber in bezug auf Gleichmäßigkeit der Schicht und Schleierfreiheit wird die Eisenberger-Ultrarapidplatte kaum übertroffen. Auch zeigt sie ein feines Korn, was für photometrische Messungen wichtig ist. Alle Platten wurden mit dem Eisenoxalatentwickler nach Eder in völliger Dunkelheit entwickelt (Re-

[1]) Für ihre Überlassung sind wir der Linde-A.-G. zu größtem Dank verpflichtet. — [2]) P. P. Koch, Ann. d. Phys. **30**, 841, 1909. — [3]) Chr. Füchtbauer, G. Joos u. O. Dinkelacker, l. c. — [4]) F. Waibel, ZS. f. Phys. **53**, 459, 1929. — [5]) W. Weizel u. F. Gössler, ZS. f. techn. Phys. **12**, 587, 1931.

zept nach G. Eberhard)[1]). Eine Entwicklungsdauer von 15 Minuten bei 17° C ergab ausentwickelte, schleierfreie Platten. Diese wurden sodann in destilliertem Wasser gewässert, in nichtsaurer Natriumthiosulfatlösung fixiert und dann in Leitungswasser gewässert.

Ausführung der Versuche.

a) Absorption und Verbreiterung. Zur Bestimmung der Halbwertsbreite und Unsymmetrie benutzten wir stets eine Absorption bis auf 20 bis 25% an der Stelle des Maximums. Damit dann der Unterschied gegen den Plattenschleier noch groß genug wird, um eine genaue Messung des Maximums zu gestatten, muß die Schwärzung weit stärker sein als bei den früheren Registrieraufnahmen. Es wurden nur starke Schwärzungen des Kontinuums von 1,8 bis 2,2 verwendet, da man bei schwächerer Schwärzung in den gekrümmten Teil der Schwärzungskurve kommen würde. Bei dem angegebenen Verfahren dagegen bleibt man ganz in dem linearen Teil der Schwärzungskurve.

Zunächst ermittelten wir durch Vorversuche die Temperatur, die bei dem gewünschten Druck die richtige Absorption ergab. Diese wurde dann längere Zeit konstant gehalten und eine größere Zahl von Aufnahmen gemacht. Von diesen photometrierte man nur diejenigen, welche bei richtiger Absorption auch die verlangte Schwärzung zeigten.

Auswertung. Der Spalt des Waibelschen Photometers blendete am Plattenort $0{,}025 \times 0{,}73$ mm² aus. Die Schwärzung wurde in der Mitte der Absorptionslinie von $^1/_{100}$ zu $^1/_{100}$ mm der Platte bestimmt, weiter außen alle $^1/_{200}$ mm und schließlich alle $^1/_{10}$ mm, bis die Konstanz des Galvanometerausschlages das Erreichen des kontinuierlichen Grundes anzeigte. In der nämlichen Horizontalen wurden natürlich auch noch die Intensitätsmarken durchgemessen. Im Gegensatz zu dem oft benutzten Verfahren gebraucht man also dieselbe Spaltstelle, so daß etwas ungleichmäßige Spaltbeleuchtung keinen Einfluß haben würde.

Mit Hilfe der Intensitätsmarken zeichnete man die Schwärzungskurve. Dann wurden die Schwärzungen für die Absorptionslinie aus den Galvanometerausschlägen berechnet und die zugehörigen Werte von $\log J$ aus der Schwärzungskurve abgelesen. Hierauf konnte die Kurve von $\log J$ als Funktion der Plattenmillimeter gezeichnet werden, welche direkt den Verlauf des Absorptionskoeffizienten[2]) $n\varkappa$ gibt (d. h. den Intensitätsverlauf bei unendlich dünner Schicht). Auf dieser Kurve konnte direkt die Halbwertsbreite abgemessen werden.

---

[1]) G. Eberhard, Publ. Astrophys. Obs. Potsdam **26**, Heft 1, 1926. — [2]) Chr. Füchtbauer u. W. Hofmann, Ann. d. Phys. **43**, 96, 1914.

Bei der blauen Cäsiumlinie war der kontinuierliche Grund immer eine horizontale Gerade. Da bei der violetten Cäsiumlinie das Kontinuum eine kleine Intensitätsabnahme zeigt, wurden dort die Kurven auf gleichen kontinuierlichen Grund umgerechnet. Daß die violette Unsymmetrie der Absorptionslinie 3876 Å nicht durch den Abfall des Kontinuums beeinflußt sein kann, zeigt ein Versuch mit dem Zink-Unterwasserfunken, der ein Kontinuum ohne Abfall lieferte und dieselbe Unsymmetrie der Linie ergab.

b) Verschiebung. Zur Bestimmung der Druckverschiebung des Absorptionsmaximums wurde eine möglichst geringe Absorption (also viel tiefere Temperatur) benutzt, da dann die Linie schmäler ist. Die ziemlich hohen Drucke gaben große, gut meßbare Verschiebungen. Die Vergleichslinie (Eisenlinie) lieferte eine Eisen-Edelgaslampe nach Pirani[1]). Sie wurde mit Hilfe eines kleinen Reflexionsprismas in das Kontinuum neben die Absorptionslinie hineinphotographiert, wobei die Aufnahmen unmittelbar nacheinander gemacht und Änderungen in den beiden Strahlengängen sorgfältig vermieden wurden. Zur Bestimmung der Lage der unverschobenen Linie wurde die Röhre evakuiert und dann wie oben verfahren. Später benutzten wir für die blaue Cäsiumlinie einen Eisen-Kohlebogen, derart, daß die positive Kohle das Kontinuum, das Eisen aber die Vergleichslinie lieferte. Dann wurden also Vergleichslinie und Absorptionslinie gleichzeitig aufgenommen. Doch führten beide Methoden zum gleichen Resultat.

Die Verschiebungsplatten werteten wir ebenfalls mit dem Photometer aus. Die Lage der Absorptionslinie war durch den größten Galvanometerausschlag, die der Vergleichslinie durch den kleinsten gegeben. Der Abstand beider Linien wurde aus der Verschiebung des Plattentisches erhalten.

Ergebnisse.

Als *Halbwertsbreite* ist der Abstand der beiden Kurvenpunkte in Å oder im Kreisfrequenzmaß bezeichnet, an denen der Absorptionskoeffizient die Hälfte des Maximalwertes beträgt. Die Halbwertsbreiten wurden *auf* 400^0 *abs. reduziert.* Denn diese Temperatur liegt zwischen allen Messungen, und es erscheint richtig, bei einer solchen Reduktion an den direkt gemessenen Zahlen nur so viel zu ändern, als zum Vergleich gerade nötig ist. Daher wäre eine Reduktion auf 0^0 C als weit außerhalb liegende Temperatur ungeeignet gewesen. Zur Umrechnung diente wie früher[2]) die aus der Lorentzschen

[1]) M. Pirani u. R. Rompe, ZS. f. techn. Phys. **13**, 134, 1932. — [2]) Chr. Füchtbauer u. W. Hofmann, l. c. 1914.

Tabelle 1.

t °C	p mm	h Å	ω'	ω'_{red}	U
			Cäsium/Helium 4555 Å.		
128,8	2882	1,478	$13{,}45 \cdot 10^{11}$	$3{,}57 \cdot 10^{11}$	0,80
128,5	2880	1,470	13,38	3,55	0,86
128,5	2880	1,468	13,37	3,54	0,85
			Cäsium/Neon 4555 Å.		
128,5	4741	0,897	$8{,}17 \cdot 10^{11}$	$1{,}32 \cdot 10^{11}$	1,05
129,1	4743	0,890	8,10	1,30	1,02
129,4	4740	0,895	8,16	1,31	1,03
			Cäsium/Argon 4555 Å.		
125,8	2023	1,03	$9{,}37 \cdot 10^{11}$	$3{,}51 \cdot 10^{11}$	1,81
125,5	2023	1,04	9,47	3,55	1,78
125,5	2023	1,02	9,34	3,50	1,83
			Cäsium/Stickstoff 4555 Å.		
130,5	3984	1,40	$12{,}74 \cdot 10^{11}$	$2{,}46 \cdot 10^{11}$	1,25
130,7	3984	1,41	12,81	2,48	1,33
136,8	4000	1,43	13,02	2,51	1,31
136,8	4000	1,44	13,06	2,51	1,29
			Cäsium/Helium 3876 Å.		
175,6	3316	2,59	$32{,}50 \cdot 10^{11}$	$7{,}90 \cdot 10^{11}$	0,45
177,5	3316	2,64	33,10	8,06	0,49
159,2	1362	1,09	13,68	7,92	0,47
			Cäsium/Neon 3876 Å.		
181,8	4755	1,19	$14{,}95 \cdot 10^{11}$	$2{,}55 \cdot 10^{11}$	0,56
180,5	4750	1,17	14,71	2,51	0,52
180,5	4750	1,19	14,90	2,54	0,54
			Cäsium/Argon 3876 Å.		
175,6	3046	2,24	$28{,}1 \cdot 10^{11}$	$7{,}42 \cdot 10^{11}$	1,59
175,5	3046	2,24	27,9	7,36	1,57
175,5	3046	2,25	28,3	7,47	1,61
			Cäsium/Stickstoff 3876 Å.		
183,1	4196	1,74	$21{,}81 \cdot 10^{11}$	$4{,}23 \cdot 10^{11}$	0,58
178,5	4168	1,74	21,79	4,22	0,52
178,5	4168	1,76	22,08	4,28	0,57

Stoßtheorie folgende Annahme, daß die Stoßzahl mit der Dichte und mit $\sqrt{T}$ wächst. Da bei unseren Drucken die Dichte aus den Gasgesetzen folgt, ist dann Stoßzahl und Verbreiterung mit $\frac{p}{\sqrt{T}}$ proportional.

Die *Unsymmetrie* kann man entweder durch das Verhältnis der Teilhalbbreiten charakterisieren, die man in der Absorptionskurve an der

Halbwertsstelle von der Linienmitte aus nach beiden Seiten abmißt. Oder man gibt das Verhältnis der Flächen zwischen den beiden Kurvenhälften und der Linie des Kontinuums an.

Die Ergebnisse sind in Tabellen mit folgenden Bezeichnungen enthalten:

t = Temperatur in Grad Celsius.

p = Druck in Millimeter Hg.

h = Halbwertsbreite in Å.

ω' = Halbwertsbreite im Kreisfrequenzmaß

$\omega'_{red} = \omega' \cdot \frac{760}{p} \cdot \sqrt{\frac{T}{400}}$ Halbwertsbreite bei $T = 400^0$ abs. und 760 mm Druck.

$U = \frac{Fr}{Fv}$ Unsymmetrieverhältnis der roten zur violetten Kurvenfläche.

Tabelle 2 (nach R. Petermann).

t °C	p mm	h Å	ω'	ω'_{red}	U
		Cäsium/Wasserstoff 4555 Å.			
182,2	845	0,498	$4{,}52 \cdot 10^{11}$	$4{,}34 \cdot 10^{11}$	0,95
187,3	820	0,486	4,40	4,37	0,99
190,8	845	0,483	4,38	4,25	1,02
		Cäsium/Wasserstoff 4593 Å.			
212,9	860	0,486	$4{,}34 \cdot 10^{11}$	$4{,}24 \cdot 10^{11}$	0,86
214,1	860	0,453	4,05	3,96	0,95
215,3	860	0,462	4,12	4,03	0,92
		Kalium/Stickstoff 4044 Å.			
185,9	2140	0,486	$5{,}60 \cdot 10^{11}$	$2{,}08 \cdot 10^{11}$	1,27
186,2	2940	0,631	7,26	2,01	1,42
193,5	2740	0,636	7,33	2,19	1,41
		Kalium/Stickstoff 4048 Å.			
210,1	3710	0,754	$8{,}67 \cdot 10^{11}$	$1{,}95 \cdot 10^{11}$	1,70
210,3	3550	0,716	8,24	1,94	1,57
211,7	2860	0,602	6,92	2,02	1,53
212,9	3070	0,670	7,71	2,10	1,61
		Kalium/Wasserstoff 4044 Å.			
181,0	1890	0,702	$8{,}09 \cdot 10^{11}$	$3{,}42 \cdot 10^{11}$	1,40
181,5	1720	0,607	7,01	3,30	1,21
		Kalium/Wasserstoff 4048 Å.			
211,5	1850	0,518	$5{,}96 \cdot 10^{11}$	$2{,}69 \cdot 10^{11}$	1,03
214,1	2360	0,680	7,82	2,78	1,13
214,4	2270	0,663	7,63	2,82	1,15

Die Tabelle 1 gibt alle ausgewerteten Beobachtungen der Linienbreite und Unsymmetrie. Die wesentliche Angabe, die auf 400° abs. und 760 mm Druck reduzierte *Halbwertsbreite*, dürfte eine recht genaue *Konstante* darstellen, da die Einzelwerte nur wenige Prozent voneinander abweichen. Dagegen hat die Unsymmetrie U mehr qualitative Bedeutung, sie gibt aber einen guten Überblick über die Verhältnisse.

Zum Vergleich sollen hier die Ergebnisse aus der Rostocker Dissertation von R. Petermann in Tabelle 2 angeführt werden. Sie betreffen die unsymmetrische Verbreiterung des Kaliumdubletts 4044/48 Å durch Stickstoff und Wasserstoff, ferner die der Cäsiumlinien 4555 und 4593 Å durch Wasserstoff.

Während wir die übrige Diskussion an unsere Haupttabelle anschließen, soll hier nur ein wesentliches Ergebnis dieser Arbeit besprochen werden, nämlich der *Vergleich der zwei Dublettlinien*.

Beim Natriumdublett sind nach Füchtbauer und Schell[1]) (Natrium—Stickstoff), H. Meier[2]) (Natrium—Wasserstoff und Natrium—Argon) und H. Margenau und W. W. Watson[3]) (Natrium mit Stickstoff, Wasserstoff und Argon) beide D-Linien gleich stark verbreitert. Petermann dagegen fand, daß beim blauen Cäsiumdublett und beim entsprechenden Kaliumdublett der Wasserstoff die kurzwellige Komponente wesentlich stärker verbreitert als die langwellige. Vgl. hierzu die folgende Zusammenstellung:

	Cäsium—Wasserstoff		Kalium—Wasserstoff	
	4555 Å	4593 Å	4044 Å	4048 Å
ω'_{red}	$4{,}32 \cdot 10^{11}$	$4{,}07 \cdot 10^{11}$	$3{,}36 \cdot 10^{11}$	$2{,}76 \cdot 10^{11}$

Wir haben hier Unterschiede bis zu 20%, die weit über der Fehlergrenze liegen. In der Tat kann der verschiedene Spin ungleiche Störungen durch das Fremdatom geben. Bei Kalium—Stickstoff zeigen beide Dublettlinien nahezu dieselbe Halbwertsbreite. (Mittel $\omega'_{red} = 2{,}08 \cdot 10^{11}$ bzw. $2{,}00 \cdot 10^{11}$.) Die Unsymmetrie beider Dublettlinien hat stets gleiche Richtung, zeigt aber manchmal ziemlich verschiedene Größe. Auffallend ist noch beim Kaliumdublett 4044 Å die Unsymmetrie nach Rot auch durch Wasserstoff (sonst stets Violett).

[1]) Chr. Füchtbauer und C. Schell, Phys. ZS. **14**, 1164, 1913. — [2]) H. Meier, Diss. Rostock 1925. — [3]) H. Margenau und W. W. Watson, l. c. 1933.

Verschiebung. Zunächst wurde die Proportionalität der Verschiebung mit der relativen Dichte, die von Füchtbauer, Joos und Dinkelacker beim Hg mit mehreren Gasen genau festgestellt war, auch beim Cäsium—Stickstoff sorgfältig geprüft und genau erfüllt gefunden (Fig. 2).

Tabelle 3 (Verschiebung).

t °C	p mm	$\Delta\lambda$ Å		$\Delta\lambda$ für 1 Atm. Å	
		Cäsium/Helium 4555 Å.			
97,2	2986	0,311	violett	0,0792	
97,2	2986	0,322	„	0,0819	
97,2	2986	0,314	„	0,0800	0,0804
97,2	2986	0,319	„	0,0811	
97,2	2986	0,312	„	0,0794	
		Cäsium/Neon 4555 Å.			
102	3970	0,122	rot	0,0234	
102	3970	0,123	„	0,0235	0,0233
102	3970	0,121	„	0,0231	
102	3970	0,122	„	0,0234	
		Cäsium/Argon 4555 Å.			
96	2994	0,428	rot	0,110	
96	2994	0,425	„	0.108	0,109
96	2994	0,431	„	0,109	
		Cäsium/Stickstoff 4555 Å.			
105,6	3836	0,605	rot	0,1201	
105,6	3836	0,609	„	0,1206	0,120
105,6	3836	0,604	„	0,1197	
105,6	3836	0,599	„	0,1189	
		Cäsium/Helium 3876 Å.			
141	3300	1,180	violett	0,271	
141	3300	1,161	„	0,268	0,269
141	3300	1,169	„	0,269	
		Cäsium/Neon 3876 Å.			
147	3200	0,176	violett	0,0418	
147	3200	0,187	„	0,0444	0,0419
147	3200	0,166	„	0,0395	
		Cäsium/Argon 3876 Å.			
145,5	3040	1,255	rot	0,3135	
145,5	3040	1,337	„	0,3320	0,319
145,5	3040	1,247	„	0,3120	
		Cäsium/Stickstoff 3876 Å.			
152	4135	0,400	rot	0,0735	
152	4135	0,407	„	0,0749	
152	4135	0,402	„	0,0739	0,0745
152	4135	0,409	„	0,0754	

Die Verschiebung ist also der Dichte des Fremdgases genau proportional.

Die Tabelle 3 gibt die gemessenen Verschiebungen, daneben diejenigen für eine Atmosphäre. Sie sind mit den entsprechenden Halbwertsbreiten vergleichbar, denn der geringe Temperaturunterschied fällt nicht ins Gewicht.

Die einzelnen Werte der Verschiebung stimmen, wie man sieht, auf wenige Prozent überein.

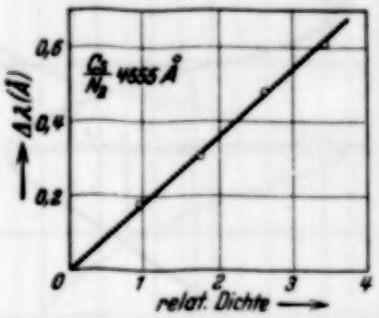


Fig. 2. Proportionalität der Verschiebung mit der Dichte.

Die Tabelle 4 (Haupttabelle) enthält die wesentlichen Resultate der Arbeit. Die Unsymmetrie ist annähernd ausdrückbar durch das Flächenverhältnis. $U < 1$ ist also Verbreiterung nach Violett, $U > 1$ dagegen Verbreiterung nach Rot. Die Verschiebung $\Delta\lambda$ ist in Å angegeben und auf eine Atmosphäre reduziert. Die Verbreiterung, in Å und in Kreisfrequenz, ist auf 760 mm und 400° abs. umgerechnet.

Tabelle 4 (Haupttabelle).

	Unsymmetrie U	Verschiebung $\Delta\lambda$ Å für 1 Atm.	Halbwertsbreite $\mathring{A}_{red}$	Halbwertsbreite ω'_{red}
		Cäsium 4555 Å.		
He	0,84 violett	0,0804 violett	0,389	$3{,}55 \cdot 10^{11}$
Ne	1,03 schwach rot	0,0232 rot	0,144	1,31
Ar	1,80 sehr stark rot	0,109 rot	0,386	3,52
N_2	1,30 rot	0,120 rot	0,274	2,49
		Cäsium 3876 Å.		
He	0,47 sehr stark violett	0,269 violett	0,636	$7{,}96 \cdot 10^{11}$
Ne	0,54 stark violett	0,0502 violett	0,201	2,53
Ar	1,59 stark rot	0,319 rot	0,593	7,42
N_2	0,56 stark violett	0,0745 rot	0,337	4,24

Aus der Tabelle lesen wir folgende Ergebnisse ab:

Es gibt nicht nur die bekannte Verschiebung nach Rot[1]), sondern es wurden auch *Verschiebungen nach Violett* gefunden. Bei Helium als Fremdgas zeigen beide Linien (4555 Å und 3876 Å) Violettverschiebung, beim Neon nur die Linie 3876 Å.

[1]) W. J. Humphreys u. J. F. Mohler, Astrophys. Journ. **3**, 114, 1896; Chr. Füchtbauer, G. Joos u. O. Dinkelacker, l. c.; H. Meier, l. c.; H. Margenau u. W. W. Watson, l. c.

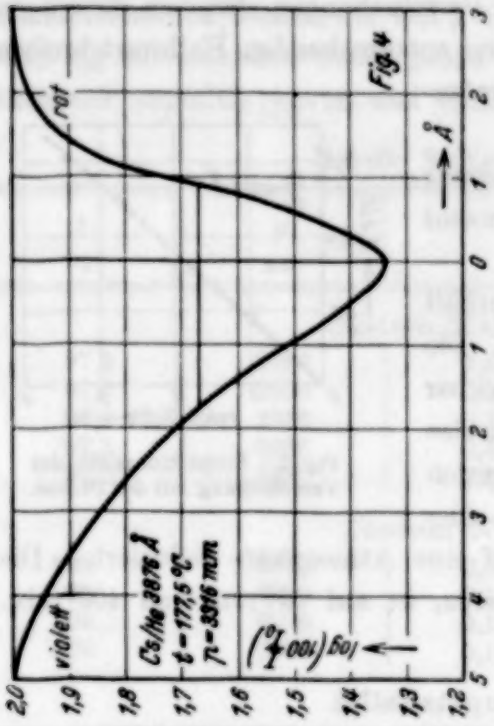


Fig 4
rot
violett
Cs/Ne 3876 Å
t = 177,5 °C
π = 3516 mm
log (100 I/I°)
Å

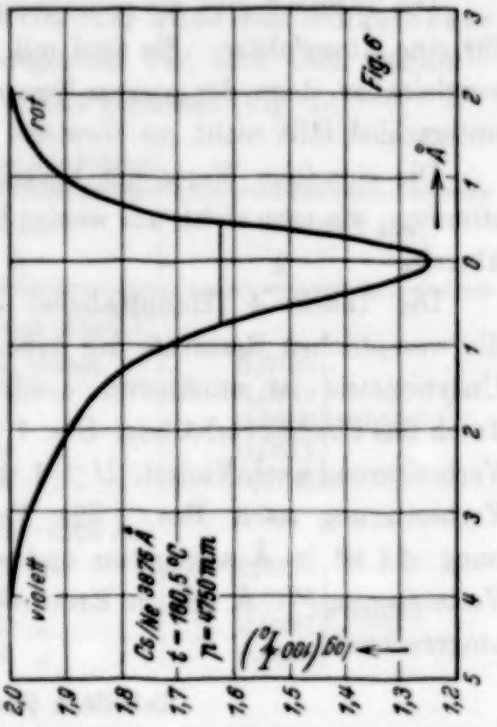


Fig. 6
rot
violett
Cs/Ne 3876 Å
t = 180,5 °C
π = 4750 mm
log (100 I/I°)
Å

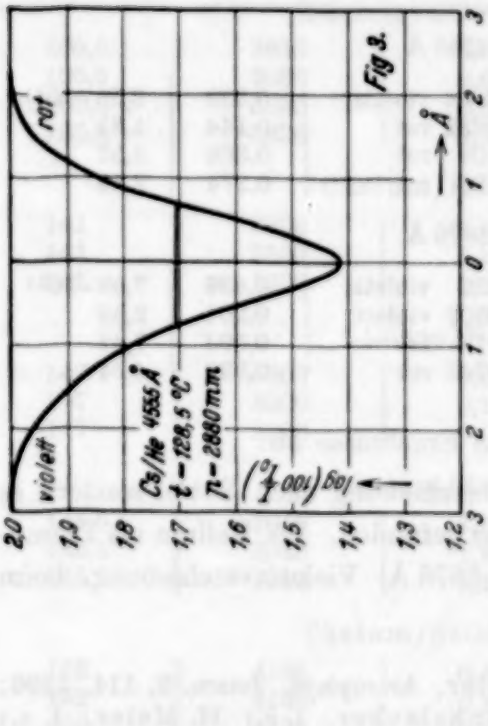


Fig 3.
rot
violett
Cs/Ne 4555 Å
t = 128,5 °C
π = 2880 mm
log (100 I/I°)
Å

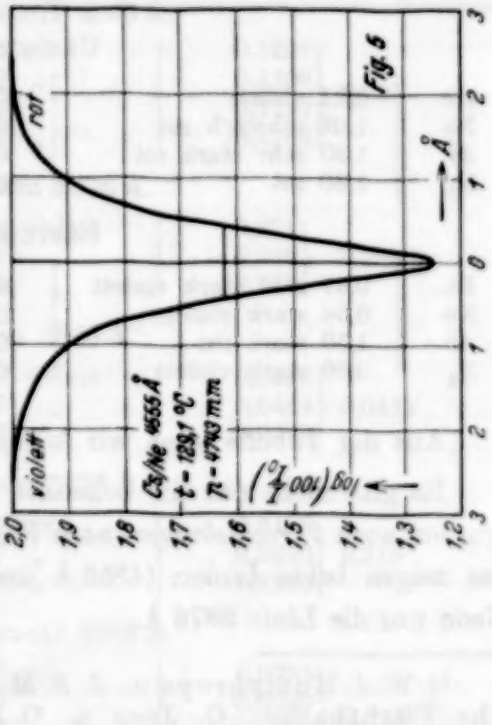


Fig 5
rot
violett
Cs/Ne 4555 Å
t = 128,1 °C
π = 4763 mm
log (100 I/I°)
Å

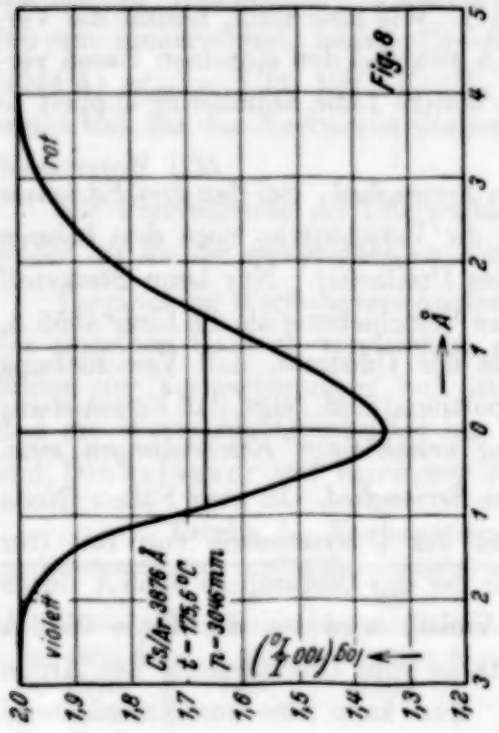


Fig. 8
rot
violett
Cs/Ar 3876 Å
t = 175,6 °C
p = 3046 mm
log (I/I₀ 100)
Å

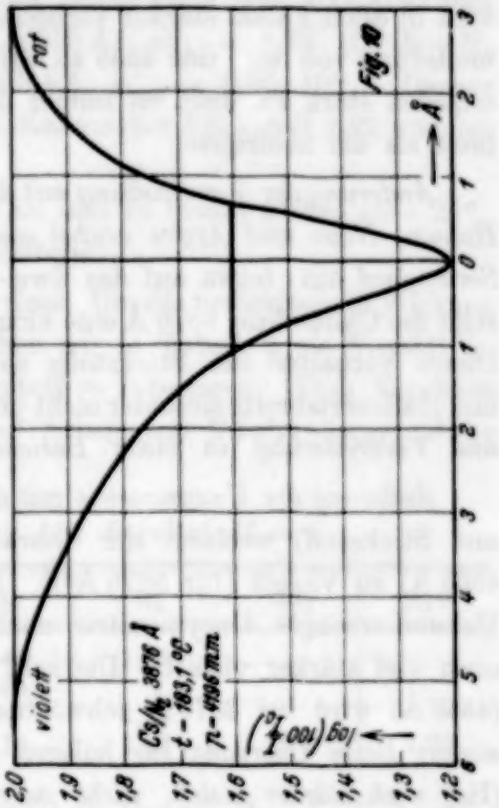


Fig. 10
rot
violett
Cs/Hg 3876 Å
t = 183,1 °C
p = 4196 mm
log (I/I₀ 100)
Å

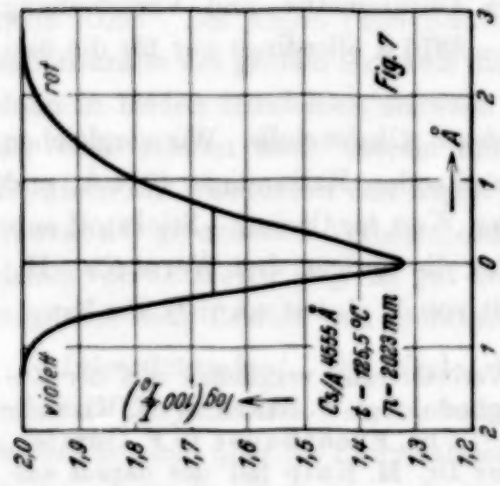


Fig. 7
rot
violett
Cs/A 4555 Å
t = 125,5 °C
p = 2023 mm
log (I/I₀ 100)
Å

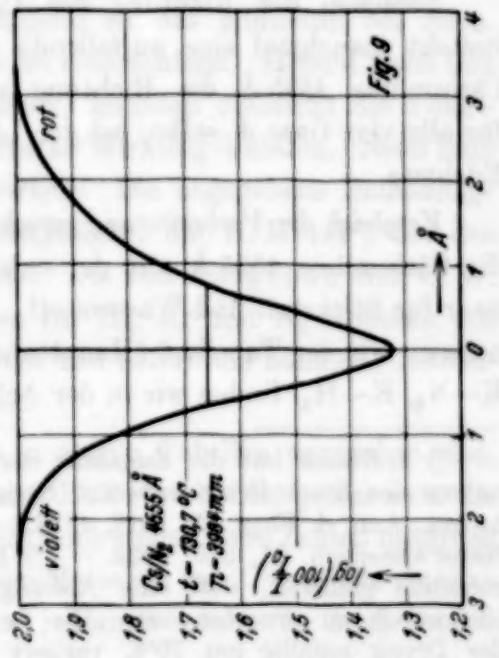


Fig. 9
rot
violett
Cs/Hg 4555 Å
t = 130,7 °C
p = 3086 mm
log (I/I₀ 100)
Å

Zunahme der Verbreiterung mit dem Serienglied. Das höhere Serienglied wird in allen Fällen stärker verbreitert[1]). Wie man sieht, nimmt die Verbreiterung von der Linie 4555 zu 3876 Å zwar bei den einzelnen Gasen verschieden stark zu, doch ist immer die höhere Linie annähernd doppelt so breit als die niedrigere.

Änderung der Verschiebung mit dem Serienglied. Bei den *drei Edelgasen Helium, Neon und Argon wächst auch die Verschiebung nach dem höheren Serienglied* hin (etwa auf das Zwei- bis Dreifache). Nur beim Stickstoff zeigt die Cäsiumlinie 3876 Å eine kleinere Verschiebung als die Linie 4555 Å. Dieses Verhalten des Stickstoffs sowie der Umstand, daß Verschiebung und Halbwertsbreite einander nicht proportional sind, zeigt, daß *Verschiebung und Verbreiterung in vieler Beziehung unabhängige Erscheinungen sind.*

Änderung der Unsymmetrie mit dem Serienglied. In zwei Fällen (Neon und Stickstoff) wechselt der Charakter der Unsymmetrie von Rot (für 4555 Å) zu Violett [für 3876 Å[2])]. Die bei der Cäsiumlinie 4555 Å durch Helium erzeugte Unsymmetrie nach Violett wird bei der Linie 3876 Å noch viel stärker violett. Die sehr starke rote Unsymmetrie des Argon (4555 Å) wird bei 3876 Å schwächer. Man kann also zusammenfassend sagen: *Beim Übergang zur höheren Serienlinie wird violette Unsymmetrie* (He) *noch stärker violett, nicht zu starke rote Unsymmetrie* (Ne *und* N_2) *wechselt in violette, sehr starke rote Unsymmetrie* (Ar) *wird geringer.*

Zwischen der Richtung der Unsymmetrie[3]) und der Verschiebung besteht manchmal eine auffallende Übereinstimmung. Z. B. ist bei der Cäsiumlinie 4555 Å die Richtung von Unsymmetrie und Verschiebung für alle vier Gase dieselbe, bei der Linie 3876 Å allerdings nur für die drei Edelgase.

Vergleich der Verbreiterung verschiedener Alkalimetalle. Wir vergleichen die Cäsiumlinie 4555 Å mit der entsprechenden Kaliumlinie 4044 Å, und zwar für Stickstoff und Wasserstoff. Den Wert für Cäsium—Stickstoff entnehmen wir der Tabelle 4 (Haupttabelle), die übrigen drei Werte (Cs—H_2, K—N_2, K—H_2) finden wir in der Arbeit von R. Petermann[4]), die haupt-

---

[1]) J. Stark hat die Zunahme der Verbreiterung verglichen mit der Zunahme des Starkeffekts mit dem Serienglied. Vgl. J. Stark u. H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. **43**, 1017, 1914. — [2]) Chr. Füchtbauer u. F. Gössler, Naturwissensch. **21**, 315, 1933. — [3]) Herr Dr. M. Kulp hat uns darauf aufmerksam gemacht, daß eine Abhängigkeit der Unsymmetrie vom Druck theoretisch zu erwarten sei. Die wenigen Versuche mit Cs/N_2, bei denen der Druck zufällig um 70% variiert wurde, scheinen eine Zunahme von U mit dem Druck anzudeuten, doch bedarf dies der näheren Untersuchung. — [4]) R. Petermann, Diss. Rostock 1930, vgl. Tabelle 2.

sächlich zu dem Zweck unternommen war, die zwei Alkalien Cäsium und Kalium zu vergleichen. Petermanns Mittelwerte auf 400° abs. und 760 mm umgerechnet, lauten: Cs—H_2 (4555 Å): $\omega'_{red} = 4{,}32 \cdot 10^{11}$ K—N_2 (4044 Å) $\omega'_{red} = 2{,}08 \cdot 10^{11}$, K—$H_2$ (4044 Å) $\omega'_{red} = 3{,}36 \cdot 10^{11}$. Daraus ergibt sich für das Verhältnis Cäsium—Kalium bei Stickstoff 1,22 und bei Wasserstoff 1,25.

Die Verbreiterung der Cäsiumlinie ist also in beiden Fällen etwa 25% größer als die der entsprechenden Kaliumlinie.

Vergleich der Wirkung verschiedener Gase. Um die verbreiternde Wirkung der einzelnen Gase zu vergleichen, geben wir in Tabelle 5 die Verhältniszahlen der Verbreiterungen, auf Stickstoff = 1 bezogen. Zum Vergleich sind die Werte für Quecksilber aus der Arbeit von Füchtbauer, Joos und Dinkelacker mit hereingesetzt.

Tabelle 5. Verbreiterung für Stickstoff = 1.

	He	Ne	Ar	H_2	CO_2	H_2O
Cs 4555 Å	1,43	0,526	1,41	1,74		
Cs 3876	1,88	0,597	1,85			
K 4044				1,70		
Hg 2537			1,16	1,49	1,58	1,28

Wir entnehmen der Tabelle 5 zunächst als Hauptsache: *die Reihenfolge der Verbreiterung der verschiedenen Gase ist in allen Fällen dieselbe, nämlich*: H_2, He, Ar, N_2, Ne. Besonders auffallend ist das Minimum bei Neon. Die starke Einwirkung des Wasserstoffs ist einleuchtend. Helium steht ihm noch nahe. Bei Argon (und Kohlensäure) könnten vielleicht die Polarisationskräfte des großen Moleküls die starke Wirkung erklären. Neon muß dann in beiden Hinsichten schwach wirken. Die angegebene Reihenfolge der Gase stimmt auch überein mit derjenigen, die H. Meier[1]) bei den *D*-Linien für Wasserstoff und Argon fand. Die von Margenau und W. W. Watson[2]) gefundenen Verhältniszahlen für H_2, Ar und N_2 stimmen mit denen von H. Meier (H_2, Ar) gut überein und liefern die nämliche Reihenfolge wie beim Cäsium und Quecksilber.

Intensitätsverlauf. Die Werte, die in obigen Tabellen angegeben sind, nämlich Unsymmetrie, Verschiebung und Halbwertsbreite, geben zwar die beste Übersicht über die Haupttatsachen; doch stellen diese Zahlen natürlich keine vollständige Verwertung des großen Materials dar. Denn jede einzelne Kurve enthielt 40 bis 60 Meßpunkte und jedesmal wurden für 3 bis 4 unter

[1]) H. Meier, Diss. Rostock 1925. — [2]) H. Margenau u. W. W. Watson, l. c.

gleichen Bedingungen gemachte Aufnahmen die Kurven gezeichnet. Um deshalb eine weitergehende theoretische Verarbeitung zu ermöglichen, veröffentlichen wir von jedem unserer acht Fälle eine Kurve, die den Verlauf des Absorptionskoeffizienten $n\varkappa$ als Funktion der Wellenlänge darstellt. J_0 ist die auf den Cäsiumdampf einfallende Intensität des Kontinuums, J die durchgelassene Intensität.

Man sieht aus Fig. 3 bis 10, daß die Unsymmetrie am Fuß der Linien stärker hervortritt als an der Halbwertsstelle.

Um die *Zuverlässigkeit der Absolutwerte*, die bei verschiedenen Autoren teilweise starke Abweichungen zeigen, zu prüfen, bestimmten wir noch einmal den von Füchtbauer und Schell[1]) gemessenen Wert für Na-Stickstoff mit ein wenig höheren Drucken. Die drei Werte $\omega'_{red} = 1{,}58 \cdot 10^{11}$, $1{,}57 \cdot 10^{11}$ und $1{,}59 \cdot 10^{11}$ geben das Mittel $\omega'_{red} = 1{,}58 \cdot 10^{11}$. Der Wert von Füchtbauer und Schell ergibt $\omega'_{red} = 1{,}60 \cdot 10^{11}$. Man sieht hieraus die vollkommene Übereinstimmung der beiden Werte.

Der Helmholtz-Gesellschaft und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für Überlassung von Apparaten zu größtem Dank verpflichtet, ebenso der Linde-A.-G. für Überlassung der Edelgase.

Rostock, Physikalisches Institut, 18. Oktober 1933.

---

[1]) Chr. Füchtbauer u. C. Schell, l. c. 1913.

Zur Theorie der Atomzertrümmerung.

Von **Theodor Sexl** in Wien.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 1. November 1933.)

Es wird die quantitative Theorie der Kernzertrümmerung durch geladene Teilchen (Protonen, Deutonen, α-Teilchen) nach dem Rechenverfahren der komplexen Eigenwerte gegeben.

Während das Problem der radioaktiven α-Emission nach mehreren Methoden quantitativ befriedigend behandelt werden konnte, liegt eine quantitative Behandlung des sozusagen inversen Problems, nämlich der Teilchenabsorption, bisher nicht vor[1]). Es soll daher im folgenden die quantitative Behandlung des letztgenannten Problems auf Grund der Methode der komplexen Eigenwerte und der Methode der Reihenentwicklung nach Kugelfunktionen durchgeführt werden.

Zur qualitativen Erklärung der α-Emission muß man bekanntlich annehmen, daß sich die α-Teilchen in den radioaktiven Kernen in instabilen virtuellen Niveaus befinden. Die Wahrscheinlichkeitsdichte eines solchen α-Teilchens muß infolge der Instabilität des virtuellen Niveaus abklingen, welcher Bedingung man am einfachsten durch den Ansatz komplexer Eigenwerte genügt:

$$E = E_a - i\frac{\hbar\lambda}{2},$$

wobei λ die Zerfallskonstante und der Realteil, E_a die Zerfallsenergie (= Energie des zugehörigen virtuellen Niveaus) bedeutet. Dies hat für die zeitabhängige Schrödinger-Funktion u zur Folge:

$$u = \psi(x\,y\,z)\,e^{-i\frac{E_a}{\hbar}t}\,e^{-\frac{\lambda}{2}t}.$$

Dieselbe ist zeitlich gedämpft, die Wahrscheinlichkeitsdichte $|u|^2$ klingt, wie erforderlich, gemäß $e^{-\lambda t}$ ab.

Bekanntlich bedingt aber der Ansatz komplexer Eigenwerte nicht nur das Auftreten eines dämpfenden Zeitfaktors, sondern auch das eines aperi-

---

[1]) Der Fall der normalen Unterbergeindringung wurde qualitativ erstmalig von G. Gamow, ZS. f. Phys. **52**, 510, 1929, der Fall der Unterbergresonanzeindringung qualitativ erstmalig von R. W. Gurney, Nature **123**, 565, 1929, behandelt. Andere Beispiele (rechteckige Schwellen) wurden eingehend von R. d'E. Atkinson, G. Beck, R. H. Fowler und A. H. Wilson, N. F. Mott untersucht.

odischen Raumfaktors. Denn die zeitunabhängige Eigenfunktion $\psi(xyz)$ wird asymptotisch proportional

$$e^{i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}r} = e^{ikr + \frac{\lambda}{2v}r}.$$

Dieser aperiodische Term läßt nun eine einfache Deutung zu. Da wegen der Kleinheit des imaginären Bestandteils von E die Komplexizität des Eigenwertes nur für das Kerninnere berücksichtigt zu werden braucht, können wir diesen Term einfach als einen den Kern charakterisierenden Emissionsterm deuten: $e^{\varepsilon r}$ (ε = Emissionskoeffizient). Die Ergiebigkeit der Quelle war zu dem früheren Zeitpunkt $t - \frac{r_0}{v}$ noch um $e^{\frac{\lambda}{v}r_0} = e^{2\varepsilon r_0}$ größer.

Dies führt unmittelbar zu folgendem Ansatz für das Problem der Teilchenabsorption.

Zur qualitativen Erklärung der Teilchenabsorption wird angenommen, daß diese vor allem durch die instabilen virtuellen Niveaus erfolgt. Die Wahrscheinlichkeitsdichte eines solchen Teilchens in einem virtuellen Niveau wird infolge der Instabilität des virtuellen Niveaus zeitlich angefacht, welcher Bedingung man durch den Ansatz komplexer Eigenwerte für die Energie genügt:

$$E = E_a + iE_i.$$

Dies hat für die zeitabhängige Schrödinger-Funktion u zur Folge:

$$u = \psi(xyz)\, e^{-i\frac{E_a}{\hbar}t + \frac{E_i}{\hbar}t}.$$

Dieselbe ist zeitlich angefacht, die Wahrscheinlichkeitsdichte $|u|^2$ steigt gemäß $e^{2\frac{E_i}{\hbar}t}$ an. Für die zeitunabhängige Schrödinger-Funktion $\psi(xyz)$, welche im Kerninnern durch $e^{i\sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}r}$ gegeben ist, folgt daraus unter der Voraussetzung

$$E_i < E_a: \; e^{i\left(k + i\frac{1}{2}\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2 E_a}}E_i\right)r}.$$

Die Anzahl der Teilchen, die sich zur Zeit t im Kerninnern befinden, ist durch die Absorption des Kerns während der Zeit zwischen t und $t - r_0/v$, also durch $e^{2\frac{E_i}{\hbar v}r_0} = e^{2\eta r_0}$ gegeben (η = Absorptionskoeffizient). Mithin ist $E_i = \eta\hbar v$ anzusetzen, also

$$E = E_a + i\hbar v\eta.$$

Da die zeitliche Anfachung nur eine äußerst schwache ist, kann die ψ-Schwingung im Kerninnern praktisch als unangefacht angesehen werden, so daß wir den erforderlichen Ansatz zur stationären Behandlung des Problems gefunden haben.

Das Problem besteht nun darin, den so eingeführten Absorptionskoeffizienten η, welcher die Wechselwirkung zwischen einfallendem Teilchen und den Kernbestandteilen repräsentiert, als Funktion der Energie des einfallenden Teilchens zu berechnen.

§ 1. Ansatz der Lösungen. Im Koordinatenursprung befinde sich ein ruhender Kern, gegen den in Richtung der positiven x-Achse aus dem negativ Unendlichen her α-Teilchen der Geschwindigkeit v herangeschossen werden. Im Schwerpunktskoordinatensystem hat das Problem drei Freiheitsgrade, und die entsprechende Schrödinger-Gleichung lautet:

$$\Delta\,\psi + \frac{2\,\mu}{\hbar^2}(E_r - V)\,\psi = 0,$$

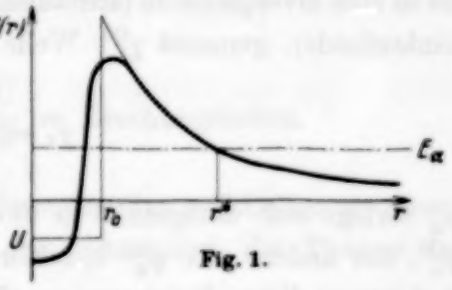


Fig. 1.

wobei k die Wellenzahl und μ die reduzierte Masse bedeutet. Über das Potential V werden wir dieselben Annahmen zugrunde legen, die bereits bei der Theorie der anomalen α-Streuung[1]) und der Theorie des radioaktiven α-Zerfalls[2]) benutzt wurden, nämlich: Das Coulombsche Potential zwischen α-Teilchen und Kern soll bis zu einem Grenzradius $r = r_0$ gelten, und innerhalb r_0 sei das Potential konstant $= U$ oder in Formeln:

$$V(r) = \frac{2\,e^2\,Z}{r} \quad \text{für} \quad r \geqq r_0,$$

$$V(r) = U \qquad \text{für} \quad r \leqq r_0.$$

Wesentlich bei diesem Ansatz ist, daß sich Innen- und Außenpotential nicht übergreifen.

Geht r_0 gegen Null, so ist unser Problem einfach mit der Streuung der α-Teilchen an nackten Kernen identisch. Die Lösung für diesen Fall lautet bekanntlich bei Zugrundelegung von Polarkoordinaten r, ϑ, φ unter

---

[1]) Vgl. einen demnächst in der Physikalischen Zeitschrift erscheinenden Bericht des Verfassers über Fragen der Kernphysik. — [2]) Th. Sexl, ZS. f. Phys. **56**, 62, 1929; **81**, 163, 1933.

Berücksichtigung der entsprechenden Randbedingungen (ebene einfallende und gestreute Kugelwelle im Unendlichen):

$$\sqrt{\frac{\pi}{2}}\,\frac{1}{k}\sum_{l=0}^{\infty} i^l\,(2l+1)\,e^{i\sigma(l,\varkappa)}\,\chi_l(k\,r,\varkappa)\,P_l(\cos\vartheta) \equiv \psi_a\,,$$

wobei k die Wellenzahl, l die Azimutalquantenzahl,

$$\sigma(l,\varkappa) \equiv \arg\Gamma\Big(1+\frac{i\varkappa}{2}+l\Big), \quad \varkappa = \frac{4e^2Z}{\hbar v} = \frac{k}{r^*}\,,$$

r^* = klassischer Umkehrradius bei zentralem Stoß, $P_l(\cos\vartheta)$ die l-te nicht normierte Legendresche (zonale) Kugelfunktion bedeuten. χ_l repräsentiert seiner physikalischen Bedeutung nach eine stehende Welle, die in eine divergierende (auslaufende), genannt $\chi_l^{(1)}$, und eine konvergierende (einlaufende), genannt $\chi_l^{(2)}$, Welle zerlegt werden kann:

$$\chi_l = \frac{\chi_l^{(1)} + \chi_l^{(2)}}{2}\,.$$

ψ_a zerlegt sich demgemäß in zwei Bestandteile, von denen der eine mit $\psi_a^{(1)}$, der andere mit $\psi_a^{(2)}$ bezeichnet sei. Auf die bekannte physikalische Bedeutung dieser Form von ψ_a als einer Zerlegung nach Partialwellen mit gegebenem Drehimpuls um den Kern sei nur hingewiesen.

Wäre also $r_0 = 0$, so wäre somit auch alles bekannt. Die unendliche Summe läßt sich aufsummieren und besitzt asymptotisch die gewünschte Gestalt:

$$J + f(\vartheta)\cdot S,$$

wobei J die einfallende ebene Welle des Coulombfeldes

$$J = e^{i\,k\,r\cos\vartheta + i\frac{\varkappa}{2}\ln 2\,k\,r\sin^2\frac{\vartheta}{2}}\cdot\left(1-\frac{1}{4\,\frac{k}{\varkappa^2}\,r\sin^2\frac{\vartheta}{2}}\right)$$

und S die gestreute inhomogene Kugelwelle

$$S = \frac{1}{r}\,e^{i\,k\,r - i\frac{\varkappa}{2}\ln k\,r + 2i\arg\Gamma\left(1+i\frac{\varkappa}{2}\right)}$$

und

$$f(\vartheta) = -\frac{r^*}{4\sin^2\vartheta/2}\,e^{-i\frac{\varkappa}{2}\ln 2\sin^2\frac{\vartheta}{2}}$$

den Winkelfaktor bedeutet. Die Streuung ist dann einfach die Rutherfordsche.

Ist dagegen $r_0 \neq 0$, so überlagert sich der Rutherfordschen Streuung noch eine Extrastreuung, die natürlich durch eine vom Kern weggehende Welle repräsentiert werden muß. Wegen des oben betonten Nichtübergreifens von Innen- und Außenpotential bleibt die einfallende Welle J dieselbe wie für $r_0 = 0$, so daß wir als Lösung für den Außenraum anzusetzen haben:

$$\psi_a + C\,\psi_a^{(1)},$$

da $\psi^{(1)}$ eine divergierende Welle darstellt.

Für den Innenraum, wo $V = \text{const} = U$, können wir als Lösung ansetzen:

$$\sqrt{\frac{\pi}{2}}\,\frac{1}{k_1}\sum_{l=0}^{\infty} i^l\,(2l+1)\,\sqrt{\frac{k_1}{r}}\,J_{l+1/2}(k_1 r)\,P_l(\cos\vartheta) \equiv \psi_i.$$

Wäre nun

$$k_1 = n\,k \quad \text{mit} \quad n = \sqrt{1 - \frac{U}{E}} = \text{Brechungsindex},$$

so hätten wir einfach das Problem der Streuung der α-Teilchen an einem abgebrochenen Coulomb-Berg vor uns, das bekanntlich die Theorie der anomalen Streuung der α-Teilchen liefert.

Um nun aber auch die Absorption der α-Teilchen berücksichtigen zu können, setzen wir, wie in der Einleitung auseinandergesetzt wurde,

$$k_1 = \sqrt{\frac{2\,m\,(E-U)}{\hbar^2}} = n\,k + i\,\frac{\eta_l}{n}.$$

Dieser Ansatz bedeutet, da wir ja die α-Streuung bzw. α-Absorption im stationären Betrieb betrachten, für das Kerninnere nicht nur eine Auffüllung mit stehenden Schwingungen, wie dies für die Theorie der anomalen Streuung erforderlich ist, sondern eben auch eine stationäre Absorption der einfallenden α-Teilchen durch den Kern. Wegen des Nichtübergreifens von Innen- und Außenpotential bleibt nicht nur die einfallende Welle J dieselbe wie für $r_0 = 0$, sondern auch die weggehende Welle dieselbe wie beim Problem der anomalen Streuung. Nur wird natürlich die Amplitude derselben andere Werte annehmen müssen.

§ 2. Erfüllung der Übergangsbedingungen. Die Lösung des Innenraums ist nun mit der Lösung des Außenraums durch gewisse Bedingungen zu verknüpfen. Der wellenmechanische Erhaltungssatz liefert diese Bedingungen in der Form, daß für $r = r_0$ beide Lösungen samt ihren ersten Differentialquotienten stetig ineinander übergehen müssen.

Die Übergangsbedingungen lauten also:

$$\left.\begin{aligned} A\,\psi_i &= \psi_a + C\,\psi_a^{(1)} \\ A\,\frac{\mathrm{d}\,\psi_i}{\mathrm{d}\,r} &= \frac{\mathrm{d}\,\psi_a}{\mathrm{d}\,r} + C\,\frac{\mathrm{d}\,\psi_a^{(1)}}{\mathrm{d}\,r} \end{aligned}\right\}_{r=r_0}$$

Setzen wir die unendlichen Summen ein, so erhalten wir mit der Abkürzung

$$\chi_l(k_1 r, 0) = \sqrt{\frac{k_1}{r}}\, J_{l+1/2}(k_1 r),$$

$$\left.\begin{aligned} A_l \chi_l(k_1 r, 0) &= \chi_l(k r, \varkappa) + \frac{C_l}{2}\,\chi_l^{(1)}(k r, \varkappa) \\ A_l \chi_l'(k_1 r, 0) &= \chi_l'(k r, \varkappa) + \frac{C_l}{2}\,\chi_l^{(1)'}(k r, \varkappa) \end{aligned}\right\}_{r=r_0}$$

Dabei wurde ein Koeffizient

$$\left(n + i\,\frac{\eta_l}{k\,n}\right)^{-1} e^{-i\,\sigma(l,\varkappa)}$$

in die Konstante A_l einbezogen.

Setzen wir $C_l + 1 = D_l$, so können diese Bedingungen auch geschrieben werden:

$$\left.\begin{aligned} A_l \chi_l(k_1 r, 0) &= \frac{D_l}{2}\,\chi_l^{(1)}(k r, \varkappa) + \tfrac{1}{2}\,\chi_l^{(2)}(k r, \varkappa) \\ A_l \chi_l'(k_1 r, 0) &= \frac{D_l}{2}\,\chi_l^{(1)'}(k r, \varkappa) + \tfrac{1}{2}\,\chi_l^{(2)'}(k r, \varkappa) \end{aligned}\right\}_{r=r_0}$$

Hätten wir es nur mit der (anomalen) Streuung zu tun, so wäre $|C_l + 1|^2 = 1$, welche Bedingung bekanntlich physikalisch nur die Erhaltung der Teilchenzahl bedeutet, da die Amplituden der einfallenden Welle $\chi_l^{(2)}$ und der gestreuten Welle $\chi_l^{(1)}$ für große r einander gleich sein müssen. In unserem Falle ist jedoch wegen der Absorption der α-Wellen $|C_l + 1|^2 = |D_l|^2 \neq 1$, und es mißt daher $1 - |D_l|^2 = a_l$ die gesuchte Absorption der l-ten Partialwelle durch den Kern.

D_l ergibt sich aus den obigen Gleichungen in der Form:

$$D_l = \frac{\dfrac{\chi_l^{(2)'}(k r_0, \varkappa)}{\chi_l^{(2)}(k r_0, \varkappa)} - \dfrac{\chi_l'(k_1 r_0, 0)}{\chi_l(k_1 r_0, 0)}}{\dfrac{\chi_l'(k_1 r_0, 0)}{\chi_l(k_1 r_0, 0)} - \dfrac{\chi_l^{(1)'}(k r_0, \varkappa)}{\chi_l^{(1)}(k r_0, \varkappa)}} \cdot \frac{\chi_l^{(2)}(k r_0, \varkappa)}{\chi_l^{(1)}(k r_0, \varkappa)}.$$

NB. Für die folgenden Betrachtungen werden wir uns der Einfachheit halber immer auf den typischen Fall $l = 0$ beschränken, da $l \neq 0$ nur eine Komplizierung der Schreibweise bedeuten würde. Will man $l \neq 0$, aber noch klein, da große l weder zur Streuung noch zur Absorption etwas beitragen können, berücksichtigen, so sind in den nachfolgenden Formeln folgende Abänderungen anzubringen:

$$\exp. \pm \varkappa (\alpha_0 - \sin \alpha_0 \cos \alpha_0) \longrightarrow \exp. \pm \varkappa \left(\alpha_0 - \sin \alpha_0 \cos \alpha_0 + \frac{l(l+1)}{\varkappa^2} \operatorname{tg} \alpha_0\right),$$

$$\operatorname{tg} \alpha_0 \longrightarrow \operatorname{tg} \alpha_0 \cdot \left(1 + \frac{l(l+1)}{2 (k r_0 \operatorname{tg} \alpha_0)^2}\right),$$

$$\operatorname{tg} n k r_0 \longrightarrow \operatorname{tg}\left(n k r_0 - \frac{l \pi}{2}\right),$$

$$\mathfrak{Tg} \alpha_0 \longrightarrow \mathfrak{Tg} \alpha_0 \cdot \left(1 + \frac{l(l+1)}{2 (k r_0 \mathfrak{Tg} \alpha_0)^2}\right)$$

$$\beta \longrightarrow \beta + \frac{l(l+1)}{\varkappa} \mathfrak{Tg} \alpha_0.$$

Daraus berechnet sich $a_l = 1 - |D_l|^2$ zu

$$a_l = \frac{-4 J J_1}{(R - R_1)^2 + (J - J_1)^2},$$

wobei

$$R = \text{Realteil von } \frac{\chi_l'(k_1 r_0, 0)}{\chi_l(k_1 r_0, 0)},$$

und

$$R_1 = \text{Realteil von } \frac{\chi_l^{(1)\prime}(k r_0, \varkappa)}{\chi_l^{(1)}(k r_0, \varkappa)}$$

und J und J_1 die entsprechenden Imaginärteile bedeuten.

Man sieht sofort, daß a_l den ausgezeichneten Wert 1 annimmt, falls die Relationen $R = R_1$ und $J = -J_1$ erfüllt sind. Die Bedingungen für die Erfüllbarkeit dieser Relationen werden wir im folgenden zu untersuchen haben.

§ 3. Diskussion von a_l. A. Zur näheren Diskussion von D_l bzw. a_l müssen wir nun geeignete Annahmen über die Größenordnungen des Kernradius usw. zugrunde legen. Wir werden zunächst die Annahme machen, daß r_0 so groß ist, daß das Argument unserer Funktionen χ_l, nämlich

$$k r_0 = \frac{\mu v}{\hbar} = 2 \pi \frac{r_0}{\lambda} \quad (\lambda = \text{de Broglie-Wellenlänge}),$$

bei den üblichen α-Geschwindigkeiten als groß gegen 1 betrachtet werden kann. Der Parameter unserer Funktionen

$$\varkappa = \frac{4 e^2 Z}{\hbar v} = 2 \pi \frac{r^*}{\lambda}$$

wird für nicht zu kleine Z dann bei den üblichen α-Geschwindigkeiten gleichfalls als groß gegen 1 betrachtet werden dürfen. Nun sind zwei Fälle streng zu unterscheiden, je nachdem

$$k r_0 \gtrless \varkappa, \text{ d. h. } \left(\frac{E_a}{E_{\text{pot}}}\right)_{r_0} \gtrless 1$$

oder anschaulich gesprochen: je nachdem die (reduzierte) Energie des α-Teilchens größer oder kleiner ist als die Höhe des zu überwindenden Potentialberges.

I. Wir betrachten zunächst den Fall $\left(\frac{E_a}{E_{\text{pot.}}}\right)_{r_0} < 1$. Dann können wir für χ_l asymptotische Darstellungen verwenden, und zwar diejenigen, die für gleichzeitig großes Argument und gleichzeitig großen Parameter gelten, wobei Parameter < Argument. Wenn wir dann zunächst den Fall $l = 0$ ins Auge fassen, so sind die asymptotischen Darstellungen in § 11 zusammengestellt. Die gleichzeitig benutzten asymptotischen Darstellungen für

$$\chi_l(k_1 r_0, 0) = \sqrt{\frac{k_1}{r_0}}\, J_{l+1/2}\,(k_1 r_0, 0)$$

finden sich z. B. bei Jahnke-Emde[1]). Das Argument von $J_{l+1/2}$, nämlich

$$k_1 r_0 = n k r_0 + i \frac{\eta_l}{n} r_0,$$

ist zwar komplex, doch gelten die asymptotischen Entwicklungen für die Besselschen Funktionen bei großem Argument allein unverändert, solange $\Re(k_1 r_0) = n k r_0 > 0$, d. h. in der ganzen rechten Halbebene, was ja tatsächlich der Fall ist.

Man findet dann bei Einsetzung der erwähnten asymptotischen Darstellungen für

$$a_0 = \frac{-4 \operatorname{tg}\alpha_0 \cdot e^{-2\varkappa(\alpha_0 - \sin\alpha_0 \cos\alpha_0)} \cdot \frac{J}{k}}{\left(\frac{R}{k} + \operatorname{tg}\alpha_0\right)^2 + \left(\frac{J}{k} - \operatorname{tg}\alpha_0\, e^{-2\varkappa(\alpha_0 - \sin\alpha_0\cos\alpha_0)}\right)^2},$$

wobei

$$\frac{R}{k} \sim \frac{n \sin 2 n k r_0}{\mathfrak{Cof}\, 2 \frac{\eta_0}{n} r_0 - \cos 2 n k r_0}$$

---

[1]) Jahnke-Emde, Funktionentafeln, S. 90ff. Leipzig, B. G. Teubner, 1909.

und

$$\frac{J}{k} \sim \frac{-\, n \operatorname{Sin} 2\frac{\eta_0}{n} r_0}{\operatorname{Cof} 2\frac{\eta_0}{n} r_0 - \cos 2 n k r_0}.$$

Nun sind zwei weitere Fälle zu unterscheiden, je nach der Größe von $\frac{\eta_0}{n} r_0$. Ist

1. $\frac{\eta_0}{n} r_0 \gg 1$, so wird $\frac{R}{k} \sim 0$ und $\frac{J}{k} = -n$. a_0 nimmt die einfache Gestalt an:

$$a_0 = \frac{4 n \operatorname{tg} \alpha_0}{n^2 + \operatorname{tg}^2 \alpha_0} e^{-\varkappa (2 \alpha_0 - \sin 2 \alpha_0)},$$

a_0 ist somit durch einen wohlbekannten Ausdruck gegeben, da auf der rechten Seite nichts anderes als die Durchlässigkeit[1]) des Coulomb-Berges steht: $a_0 = G$. Doch genügt dann unsere Behandlung des Problems nicht mehr. Denn wie schon in der Einleitung betont, ist die zeitliche Anfachung durch

$$e^{2\frac{E_i}{\hbar} t} = e^{2\eta v t} = e^{2\eta_0 r_0}$$

gegeben, so daß die Stationaritätsbedingung verletzt wird[2]). Doch macht dies wenig aus, da bei einer so großen Anfachung die Wechselwirkung zwischen absorbiertem und emittiertem Teilchen von einer höheren Größenordnung sein müßte wie die Kräfte, welche den Kern zusammenhalten, was in Wirklichkeit kaum realisiert sein dürfte.

Ist 2. $\frac{\eta_0}{n} r_0 \ll 1$, so daß $\left(\frac{\eta_0}{n} r_0\right)^2$ vernachlässigbar ist, so wird

$$\frac{R}{k} = n \operatorname{ctg} n k r_0 \quad \text{und} \quad \frac{J}{k} = -n 2 \frac{\eta_0}{n} r_0 \frac{1}{2 \sin^2 n k r_0}$$

und daher

$$a_0 = \frac{4 \operatorname{tg} \alpha_0 \frac{\eta_0 r_0}{\sin^2 n k r_0} e^{-2\varkappa (\alpha_0 - \sin \alpha_0 \cos \alpha_0)}}{(n \operatorname{ctg} n k r_0 + \operatorname{tg} \alpha_0)^2 + \left(\frac{\eta_0 r_0}{\sin^2 n k r_0} + \operatorname{tg} \alpha_0 e^{-2\varkappa (\alpha_0 - \sin \alpha_0 \cos \alpha_0)}\right)^2}.$$

---

[1]) Vgl. Th. Sexl, ZS. f. Phys. **81**, 163, 1933. — [2]) NB. Auch im Falle $\eta_0 r_0$ wenig größer oder äquivalent 1, ist strenggenommen der Ansatz komplexer Eigenwerte nicht mehr zulässig.

Man sieht dann sofort, daß a_0 ausgezeichnete Werte annimmt für den Fall, daß $n \operatorname{ctg} n k r_0 + \operatorname{tg} \alpha_0 = 0$ und gleichzeitig

$$\frac{\eta_0 r_0}{\sin^2 n k r_0} = \operatorname{tg} \alpha_0 e^{-2\varkappa(\alpha_0 - \sin \alpha_0 \cos \alpha_0)}.$$

Dann wird nämlich $a_0 = 1$. Die physikalische Bedeutung dieser Bedingungen ist unmittelbar klar. Die erste Bedingung ist einfach die Eigenwertgleichung für die Resonanzniveaus (virtuelle Niveaus), die bereits aus der Theorie der anomalen Streuung und des radioaktiven Zerfalls bekannt ist. Die zweite Bedingung ist ebenfalls aus der Theorie des radioaktiven Zerfalls bekannt. Die Zerfallskonstante, die zu dem betrachteten virtuellen Niveau gehört, ist ja durch

$$\lambda = \frac{2 n v}{r_0} \frac{n \operatorname{tg} \alpha_0}{n^2 + \operatorname{tg}^2 \alpha_0} e^{-2\varkappa(\alpha_0 - \sin \alpha_0 \cos \alpha_0)}$$

gegeben, so daß also für den ausgezeichneten Fall $\eta_0 r_0 = \frac{\lambda r_0}{2 n v}$ wird. Dieses Resultat kann unmittelbar anschaulich interpretiert werden. Wie in der Einleitung auseinandergesetzt wurde, bedingt der Ansatz komplexer Eigenwerte beim radioaktiven Zerfall das Auftreten eines aperiodischen Raumfaktors $e^{\frac{\lambda}{v} r} = e^{2\varepsilon r}$, wobei ε als Emissionskoeffizient gedeutet werden kann. Hier haben wir einen aperiodischen Raumfaktor $e^{2\eta r}$, und auf Grund des Helmholtzschen Reziprozitätssatzes ist die Beziehung $\eta = \varepsilon$ unmittelbar einleuchtend.

II. Wir wenden uns nun dem zweiten Fall zu, daß $\left(\frac{E_a}{E_{\text{pot}}}\right)_{r_0} > 1$. Bei Einsetzung der für diesen Fall gültigen asymptotischen Entwicklungen ergibt sich dann

$$a_0 = \frac{-4 \mathfrak{Tg} \alpha_0 \cdot \frac{J}{k}}{\left(\frac{R}{k}\right)^2 + \left(\frac{J}{k} - \mathfrak{Tg} \alpha_0\right)^2},$$

wobei R und J die bereits oben angegebene Bedeutung haben.

Nun sind wieder zwei Unterfälle zu unterscheiden.

Ist 1. $\frac{\eta_0}{n} r_0 \gg 1$, dann wird wieder $\frac{R}{k} = 0$ und $\frac{J}{k} = -n$, also

$$a_0 = \frac{4 n \mathfrak{Tg} \alpha_0}{(n + \mathfrak{Tg} \alpha_0)^2} = G,$$

was wieder mit der Durchlässigkeit für den Überbergfall identisch ist.

Ist 2. $\frac{\eta_0}{n} r_0 \ll 1$, so findet man

$$a_0 = \frac{4\,\mathfrak{Tg}\,\alpha_0 \cdot \frac{\eta_0 r_0}{\sin^2 n k r_0}}{(n \operatorname{ctg} n k r_0)^2 + \left(\frac{\eta_0 r_0}{\sin^2 n k r_0} + \mathfrak{Tg}\,\alpha_0\right)^2}.$$

Doch kann jetzt auch an den Stellen $\operatorname{ctg} n k r_0 = 0$ a_0 nicht den Höchstwert 1 erreichen, da die Bedingung $\eta_0 r_0 = \mathfrak{Tg}\,\alpha_0$ wegen der Vernachlässigbarkeit von $(\eta_0 r_0)^2$ nicht erfüllbar ist.

§ 4. Graphische Veranschaulichung von a_l. Auf Grund dieser Diskussion ergibt sich folgendes anschauliches Verhalten von a_0 (und entsprechend der übrigen a_l). Ist 1. $\frac{\eta_0}{n} r_0 \gg 1$, so ist unterhalb und oberhalb der Bergspitze $a_0 = G$. Da G kontinuierlich von 0 bis 1 anwächst, folgt somit Fig. 2,

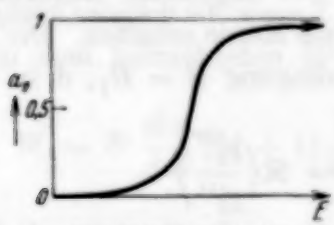


Fig. 2 (schematisch).

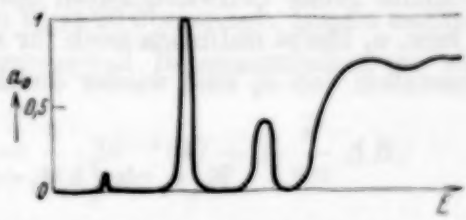


Fig. 3 (schematisch).

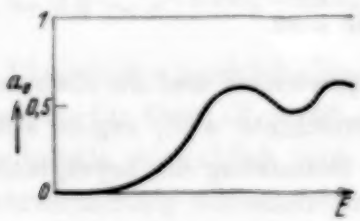


Fig. 4 (schematisch).

wobei noch zu erwähnen ist, daß der Wert für die Bergspitze selbst kleiner als 1 wird und der Wert 1 erst asymptotisch im Unendlichen erreicht wird.

Ist 2. $\frac{\eta_0}{n} r_0 \ll 1$, so ist es möglich, daß $\eta_0 r_0$ die ausgezeichnete Bedingung unterhalb der Bergspitze erfüllt. Dann nimmt a_0 an einer bestimmten S^ν-Resonanzstelle den Wert 1 an, während es an den eventuell vorhandenen anderen S^ν-Resonanzstellen proportional $J e^{-2\varkappa_\nu (a_0 - \sin a_0 \cos a_0)_\nu}$ also proportional $e^{-2|\varkappa (a_0 - \sin a_0 \cos a_0) - \varkappa_\nu (a_0 - \sin a_0 \cos a_0)_\nu|}$ wird. Oberhalb der Bergspitze pulsiert a_0 im breiten Rhythmus der cos-Funktion, ohne jedoch den Wert 1 zu erreichen. Man erhält so ein Verhalten, das

qualitativ Fig. 3 zeigt. Ist aber die ausgezeichnete Bedingung unterhalb der Bergspitze nicht erfüllbar, so bleibt a_0 unterhalb der Bergspitze proportional $e^{-2\varkappa(a_0-\sin a_0\cos a_0)}$, während es oberhalb derselben wieder im Rhythmus der cos-Funktion variiert, ohne den Wert 1 zu erreichen. Man erhält dann Fig. 4.

§ 5. Diskussion von a_l. B. Bisher wurde immer vorausgesetzt, daß das Argument und der Parameter unserer Funktionen sehr groß gegen 1 seien. Bei sehr leichten Elementen wie Li, Be, B wird dies jedoch nicht der Fall sein, wir können dann keine asymptotischen Darstellungen mehr verwenden. Es ist vielmehr notwendig, die Funktionen χ_l direkt in Betracht zu ziehen. Dies ist jedoch mit großen Schwierigkeiten verbunden, da diese Funktionen nicht tabuliert vorliegen, wie etwa die Besselschen [vgl. einen ersten Tabulierungsversuch der Funktionen $\chi_0^{(1),(2)}$ bei H. M. Taylor[1])]. Aus diesem Grunde stellen sich einer Ausdehnung der Theorie auf diese Elemente große Schwierigkeiten entgegen. Der allgemeine Ausdruck für D_l bzw. a_l bleibt natürlich auch für sehr leichte Kerne erhalten. Die Resonanzstellen von a_l sind wieder durch die Bedingung $R = R_1$, d. h. durch

$$\Re\left(k_1 \operatorname{ctg}\left(k_1 r_0 - l\frac{\pi}{2}\right)\right) = \Re\left(\frac{\chi_l^{(1)'}}{\chi_l^{(1)}}\right)$$

gegeben. Doch bleibt es fraglich, ob diese Bedingungen im Falle leichter Kerne überhaupt erfüllbar sind.

§ 6. Der Absorptionsquerschnitt und die Zertrümmerungswahrscheinlichkeit. Der Absorptionsquerschnitt $a(E)$ ergibt sich für die von uns betrachteten Prozesse unter Benutzung der asymptotischen Entwicklung von $\chi_l^{(1),(2)}$ für große r aus

$$a(E) = \sum_{l=0}^{\infty} \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} \left\{ \left| \sqrt{\frac{\pi}{2}}\,\frac{1}{k}\, i^l (2l+1)(C_l+1)\frac{\chi_l^{(1)}}{2} P_l(\cos\vartheta) \right|^2 - \left| \sqrt{\frac{\pi}{2}}\,\frac{1}{k}\, i^l (2l+1)\cdot\frac{\chi_l^{(2)}}{2} P_l(\cos\vartheta) \right|^2 \right\} r^2 \sin\vartheta \,\mathrm{d}\vartheta\,\mathrm{d}\varphi$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} a_l (2l+1)\frac{\lambda^2}{4\pi}.$$

[1]) H. M. Taylor, Proc. Roy. Soc. London (A) **134**, 103, 1931.

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen eingefangen wird, wenn es eine Substanzschicht von $\mathrm{d}x$ cm durchläuft, wobei N die Anzahl der im Kubikzentimeter befindlichen Atome der Substanz sein mögen, wird dann

$$W = N \int a(E)\, \mathrm{d}x.$$

Diese Wahrscheinlichkeit ist nun je nach dem vorliegenden Prozeß sehr verschieden, so daß es keinen Sinn haben würde, allgemeine Formeln angeben zu wollen. Nur auf eine (längst bekannte) Konsequenz der Theorie sei hingewiesen. Liegen in dem betrachteten $\mathrm{d}x$- bzw. Reichweitenintervall keine Resonanzstellen und benutzt man die üblichen α-Geschwindigkeiten zur Zertrümmerung (betrachtet man also den Unterbergfall), so wird

$$W \sim e^{-2\varkappa(\alpha_0 - \sin\alpha_0 \cos\alpha_0)}.$$

Eine numerische Auswertung der e-Potenz zeigt dann, daß keine direkte Absorption möglich ist, wenn Z etwa den Wert 20 übersteigt. Liegen andererseits in dem betrachteten Reichweitenintervall Resonanzstellen, so wird

$$W \sim N \frac{\Delta x}{\Delta E}(2l+1)\frac{\lambda^2}{4\pi}\Delta E = \frac{v}{m}\cdot 10^{-9}(2l+1)\frac{\lambda^2}{4\pi}\Delta E.$$

Die Halbwertsbreite dieser Resonanzstellen ist bekanntlich durch

$$\Delta E = \lambda h \sim e^{-2\varkappa(\alpha_0 - \sin\alpha_0\cos\alpha_0)}$$

gegeben. Ist also für $Z = 13$ noch eine merkliche Breite dieser Resonanzstellen vorhanden, so muß sie bereits für Eisen ($Z = 26$) auf den $e^{-c^2(Z_{Fe}-Z_{Al})}$-ten Teil gesunken sein, also bereits unmerklich sein. Es ist daher in keinem Falle möglich, eine Zertrümmerung mittelschwerer (und erst recht nicht schwerer) Kerne durch die üblichen α- und Protonengeschwindigkeiten zu erzielen.

§ 7. Einfluß der Absorption auf die anomale Streuung. Zum Schluß sei noch angegeben, wie die Intensität der anomalen Streuwelle durch die Absorption der einfallenden Teilchen verändert wird. Zu diesem Zweck müssen wir die Größe $C_l = D_l - 1$ berechnen. Für C_l findet man aus den linearen Ansatzgleichungen von § 1

$$C_l = 2\,\frac{\chi_l(k r_0, \varkappa)}{\chi_l^{(1)}(k r_0, \varkappa)}\,\frac{\dfrac{\chi_l'(k r_0, \varkappa)}{\chi_l(k r_0, \varkappa)} - \dfrac{\chi_l'(k_p r_0, 0)}{\chi_l(k_1 r_0, 0)}}{\dfrac{\chi_l'(k_1 r_0, 0)}{\chi_l(k_1 r_0, 0)} - \dfrac{\chi_l^{(1)\prime}(k r_0, \varkappa)}{\chi_l^{(1)}(k r_0, \varkappa)}}.$$

Setzt man hier die für den *Unterbergfall* gültigen asymptotischen Entwicklungen ein, so findet man für den typischen Fall $l = 0$

$$C_0 = i\, e^{-2\varkappa(\alpha_0 - \sin\alpha_0 \cos\alpha_0)} \cdot \frac{\operatorname{tg}\alpha_0 - \frac{R}{k} - i\frac{J}{k}}{\frac{R}{k} + \operatorname{tg}\alpha_0 - \frac{1}{2}\frac{J}{k} e^{-2\varkappa(\,)} + i\left|\frac{J}{k} + \frac{1}{2}\left(\frac{R}{k} - \operatorname{tg}\alpha_0\right) e^{-2\varkappa(\,)}\right|}.$$

Ist 1. $\frac{\eta_0}{n} r_0 \gg 1$, d. h. $R = 0$, $\frac{J}{k} = -n$, so wird

$$C_0 \sim i\, e^{-2\varkappa(\alpha_0 - \sin\alpha_0 \cos\alpha_0)} \frac{\operatorname{tg}\alpha_0 + in}{\operatorname{tg}\alpha_0 - in},$$

und es ist somit jeglicher Resonanzcharakter der anomalen Streuung verlorengegangen.

Ist 2. $\frac{\eta_0}{n} r_0 \ll 1$, so wird

$$C_0 = i\, e^{-2\varkappa(\alpha_0 - \sin\alpha_0 \cos\alpha_0)} \cdot \frac{\operatorname{tg}\alpha_0 - n \operatorname{ctg} n k r_0 + i \frac{\eta_0 r_0}{\sin^2 n k r_0} e^{-2\varkappa(\,)}}{n \operatorname{ctg} n k r_0 + \operatorname{tg}\alpha_0 + \frac{\eta_0 r_0}{2 \sin^2 n k r_0} e^{-4\varkappa(\,)} + i\left|\frac{1}{2}(n \operatorname{ctg} n k r_0 - \operatorname{tg}\alpha_0) e^{-2\varkappa(\,)} - \frac{\eta_0 r_0}{\sin^2 n k r_0}\right|}.$$

Für die Relationen $n \operatorname{ctg} n k r_0 + \operatorname{tg}\alpha_0 = 0$; $\frac{\eta_0 r_0}{\sin^2 n k r_0} = \operatorname{tg}\alpha_0 e^{-2\varkappa(\,)}$ wird dann $C_0 = -i - \frac{i}{4} e^{-2\varkappa(\,)}$, d. h. C_0 nimmt in erster Näherung die Hälfte des Wertes an, den es erreichen könnte, wenn keine Absorption stattfinden würde ($\eta_0 = 0$). Denn in diesem Falle ist für ein Resonanzniveau $C_0 = -2$. $C_0 = -1$ heißt aber $C_0 + 1 = D_0 = 0$, und daher $a_0 = 1 - D_0 = 1$, was ja bereits früher gefunden wurde. Dies ist auch unmittelbar aus unserem primären Ansatz ersichtlich:

$$A_l \chi_l(k_1 r_0, 0) = \chi_l(k r_0, \varkappa) + \frac{C_l}{2} \chi_l^{(1)}(k r_0, \varkappa),$$

$C_l = -1$ bedeutet dann, daß die Streuwelle l-ter Ordnung ausgelöscht ist (bis auf Glieder der Größenordnung $e^{-4\varkappa(\,)}$). Die Amplitude im Kerninnern wird dann $|A_l|^2 = \frac{n}{4} \frac{1}{\frac{\lambda r_0}{2nv}}$, beträgt also $^1/_4$ des Wertes, wenn

keine Absorption stattfindet. Die (anomale) Streuintensität der l-ten Partialwelle nimmt den Wert an

$$\left|\frac{\psi}{\psi_R}\right|^2 = 1 + \frac{4}{\varkappa}\sin^2\frac{\vartheta}{2}\cdot(2l+1)\,P_l(\cos\vartheta)\sin\left[\varkappa l n \sin\frac{\vartheta}{2} + 2(\sigma_l - \sigma_0)\right] + \frac{4}{\varkappa^2}\sin^4\frac{\vartheta}{2}\cdot(2l+1)^2\,P_l^2(\cos\vartheta),$$

und ist somit praktisch ebenfalls auf den vierten Teil gesunken.

Für den *Überbergfall* treten infolge des Fehlens der virtuellen Niveaus keinerlei interessante Erscheinungen auf, weshalb die diesbezüglichen Formeln hier unterdrückt werden mögen.

§ 8. Vergleich mit den Experimenten. Zertrümmerung durch α-Teilchen. Die wichtigsten Punkte, die eine experimentelle Erforschung der Atomzertrümmerung zu klären hat, sind die nachfolgenden:

I. Abhängigkeit der Ausbeute und Energie der emittierten Teilchen
   1. vom zu zertrümmernden Element (Ordnungszahl, Isotope),
   2. von der Energie des Primärstrahls,
   3. vom Winkel zwischen Primär- und Sekundärstrahl.

II. Energiebilanz des Zertrümmerungsprozesses.

III. Schicksal des zertrümmernden Teilchens nach dem Stoß.

Es ist unmittelbar klar, daß die oben entwickelte einfache Theorie der Teilchenabsorption im wesentlichen nur in bezug auf die Fragen I, 1, 2 und III kompetent ist, während bei der Behandlung der Fragen I, 3 und II über die oben entwickelte Theorie hinaus auch die emittierten Teilchen in Betracht zu ziehen sind.

Nach den bisherigen Beobachtungen sind im Einklang mit der Theorie (§ 6) durch α-Teilchen nur leichte Elemente, und zwar diejenigen, die in folgender Zusammenstellung mit einem Stern versehen wurden, unter Aussendung eines Protons und diejenigen, die mit einem Kreuz versehen wurden, unter Aussendung eines Neutrons zertrümmerbar.

Ordnungszahl	Element	Ordnungszahl	Element	Ordnungszahl	Element
1	H	8	O	15	P*
2	He	9	F* †	16	S*
3	Li †	10	Ne* †	17	Cl*
4	Be †	11	Na* †	18	A*
5	B* †	12	Mg* †	19	K*
6	C	13	Al* †	20	Ca
7	N*	14	Si*		

I. Von den unter Aussendung eines Protons zertrümmerbaren Elementen wurden bisher genauer B, N, F und Al untersucht.

1. *Bor*, $Z = 5$. W. Bothe und H. Fränz[1]) fanden, daß Bor unter dem Einfluß eines α-Bombardements von Po (Reichweite 3,93 cm) drei Gruppen von H-Teilchen emittiert. Eine Deutung dieser Gruppen ist bisher nicht gelungen. Ja wegen der Unsicherheit unserer Kenntnis der Kernradien kann nicht einmal entschieden werden, ob es sich dabei um Überberg- oder Unterbergprozesse handelt. Vom theoretischen Standpunkt aus wird Bor schwer zu behandeln sein, da wegen der kleinen Kernladungszahl des Bor die asymptotischen Entwicklungen der Funktionen $\chi_l^{(1),(2)}$ ihre Gültigkeit verlieren und, wie in § 5 ausgeführt wurde, die Funktionen selbst schwer zu handhaben sind.

2. *Stickstoff*, $Z = 7$. Hier finden wir erfreulicherweise ein sehr durchsichtiges Verhalten. Einen ganz direkten Beweis dafür, daß bei der Zertrümmerung von Stickstoff das α-Teilchen eingefangen wird, liefern die Wilson-Aufnahmen Blacketts[2]). Es handelt sich also durchweg um die Kernreaktion ${}_7N^{14} + {}_2He^4 \to {}_8O^{17} + {}_1H^1$. Da die Höhe des Potentialberges bei Stickstoff zwischen 7 und $8 \cdot 10^{-6}$ erg liegen muß und die reduzierte Energie der zur Zertrümmerung verwendeten α-Teilchen von RaC′ 9,5, die von Po $6{,}5 \cdot 10^{-6}$ erg beträgt, handelt es sich bei den Zertrümmerungen sowohl um Überberg- als auch Unterbergprozesse. Es wurden zwei Gruppen von H-Teilchen gefunden, von denen die eine[3]) zwanglos als normale Eindringung oberhalb und unterhalb des Potentialberges gedeutet werden kann, während die andere von Pollard[4]) aufgefundene einer Resonanzeindringung durch ein virtuelles Niveau von etwa $4{,}3 \cdot 10^{-6}$ erg entspricht. Da die Energietönung für beide Gruppen ungefähr dieselbe ist, muß man annehmen, daß das eingefangene α-Teilchen auf das Grundniveau im Kern

---

[1]) W. Bothe u. H. Fränz, ZS. f. Phys. **49**, 1, 1928; H. Fränz, ebenda **63**, 370, 1930; W. Bothe, ebenda **63**, 381, 1930. Züricher Vorträge über Kernphysik in Phys. ZS. **32**, 661, 1931; vgl. auch J. Chadwick, J. E. R. Constable und F. C. Pollard, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 463, 1931. — [2]) P. M. S. Blackett, Proc. Roy. Soc. London (A) **107**, 349, 1925; Phys. ZS. **32**, 663, 1931; P. M. S. Blackett und D. S. Lees, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 325, 1932. — [3]) E. Rutherford und J. Chadwick, Phil. Mag. (6) **42**, 809, 1921; J. Chadwick, J. E. R. Constable und E. C. Pollard, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 463, 1931. — [4]) E. C. Pollard, Proc. Roy. Soc. London (A) **141**, 375, 1933. (Die dort geäußerten theoretischen Ansichten sind mit großer Vorsicht aufzunehmen.)

eingebaut wird. Im Einklang damit wäre, daß Bothe und Becker[1]) bei Stickstoff keine γ-Strahlung erhielten.

Rutherford und Chadwick[2]) haben bei 90° auch eine Anregungsfunktion für Stickstoff aufgenommen. Die relativen Zahlen der emittierten Protonen für verschiedene Primärreichweiten von RaC′ zeigt Fig. 5. Da aus Gründen der Meßbarkeit der Ausbeuten die Schichtdicke groß gewählt werden mußte, so daß, wenn mit einer Primärreichweite R_a bombardiert wurde, alle Reichweiten zwischen 0 und R_a vorhanden sind, erhält man die eigentliche Anregungsfunktion, d. h. die Anzahl der emittierten Protonen in Abhängigkeit von der Primärreichweite durch Differentiation der aufgenommenen Kurve. Man sieht, daß diese Zahl zunächst rasch ansteigt und dann einem konstanten Wert zustrebt. Dies wird man so deuten, daß die Wahrscheinlichkeit einer Zertrümmerung mit der Primärreichweite rasch zunimmt, solange das α-Teilchen noch eine Energie besitzt, die kleiner ist als die Höhe des Potentialberges, aber einen ungefähr konstanten Wert annimmt, sobald die Energie des α-Teilchens die Höhe des Potentialberges überschritten hat. Tatsächlich entspricht ja der Reichweite $R_a = 4{,}8$ cm eine reduzierte Energie von $7{,}5 \cdot 10^{-6}$ erg. Bei noch kleineren Reichweiten als 3 cm (vgl. Fig. 5) liegt dann das von Pollard aufgefundene Resonanzniveau, so daß man eine Anregungsfunktion erhält, die in völliger Übereinstimmung mit Fig. 3 ist.

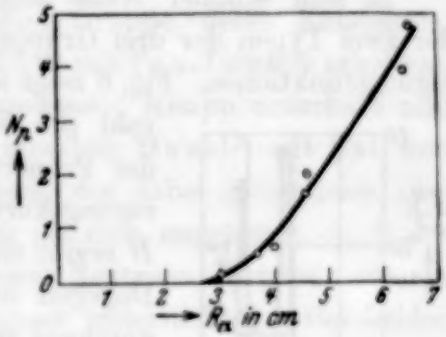


Fig. 5.

3. *Fluor*, $Z = 9$. Auch hier liegen durchsichtige Verhältnisse in bester Übereinstimmung mit der Theorie vor. Pose[3]) fand, daß Fluor unter dem Einfluß eines α-Bombardements von Po drei Gruppen von H-Teilchen emittiert. Davon konnten zwei als Resonanzzertrümmerungen mit Einfangung des α-Teilchens gedeutet werden, während die Entstehung der dritten Gruppe einer normalen Eindringung des α-Teilchens durch den Potentialberg mit Einfangung des α-Teilchens zugeschrieben werden kann. Es handelt sich also durchweg um die Kernreaktion ${}_9F^{19} + {}_2He^4 \rightarrow {}_{10}Ne^{22}$

---

[1]) W. Bothe u. H. Becker, ZS. f. Phys. **66**, 289, 1930. — [2]) E. Rutherford u. J. Chadwick, Phil. Mag. (6) **42**, 809, 1921. — [3]) H. Pose, ZS. f. Phys. **72**, 528, 1931; nach J. Chadwick u. J. E. R. Constable, Proc. Roy. Soc. London (A) **135**, 48, 1932 sollen alle drei Gruppen in je zwei weitere Feinstrukturgruppen zerfallen.

$+ {}_1H^1$. Die Energietönung beträgt für die beiden Resonanzgruppen bzw. 1,3 und $1{,}4 \cdot 10^{-6}$ erg, für die dritte Gruppe $3{,}1 \cdot 10^{-6}$ erg. Den geringen Betrag für die beiden Resonanzgruppen deutet Pose durch die Annahme, daß das α-Teilchen auf ein instabiles Niveau eingefangen wird und unter Emission von γ-Strahlung in das Grundniveau herunterfällt. Im Einklang damit wäre, daß Bothe und Becker unter dem Einfluß eines Po α-Bombardements eine γ-Strahlung erhielten, deren Wellenlänge der Energiedifferenz von $1{,}7 \cdot 10^{-6}$ erg nicht widerspricht.

In sehr schöner Weise zeigt sich der charakteristische Unterschied der zwei Typen der drei Gruppen in den von Pose aufgenommenen Anregungsfunktionen. Fig. 6 zeigt als Ordinate die Änderung der H-Teilchenzahl pro Millimeter Primärreichweite als Funktion der Primärreichweite. Die Halbwertsbreite der Anregungskurve für die beiden Resonanzgruppen A und B ergibt sich aus der Fig. 6 zu etwa $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ erg. Dagegen ist die Anregungsfunktion der Gruppe C durchaus von der Art, wie man erwarten sollte, wenn α-Teilchen jeder Energie eine gewisse Wahrscheinlichkeit in den Kern einzudringen besitzen, welche Wahrscheinlichkeit hier schon nach dem asymptotischen Exponentialgesetz mit der α-Teilchenenergie ansteigen sollte. Die Halbwertsbreite der Resonanzgruppen muß natürlich durch die Halbwertsbreite der virtuellen Fluorniveaus gegeben sein. Für diese Halbwertsbreite gilt nach § 6 der asymptotische Ausdruck

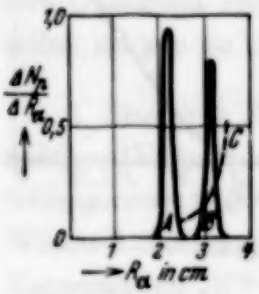


Fig. 6.

$$\Delta E = \hbar \frac{v}{r_0} \sin 2\alpha_0 \, e^{-\varkappa (2\alpha_0 - \sin 2\alpha_0)}.$$

Setzt man hier unter der Voraussetzung, daß es sich um ein S^v-Niveau handelt, Zahlenwerte ein, so erhält man 0,5 bis $1{,}0 \cdot 10^{-6}$ erg in angenäherter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert[1]).

Bei Fluor muß es sich durchweg um Zertrümmerungen handeln, bei denen die primäre α-Energie kleiner ist als die Höhe des F-Potentialberges. Denn der „Radius" des F-Kerns muß sicher kleiner als $5 \cdot 10^{-13}$ cm sein, daher wäre selbst im ungünstigsten Falle die Höhe des Potentialberges

$$\frac{2e^2 \cdot 9}{5 \cdot 10^{-13}} = 8{,}2 \cdot 10^{-6} \text{ erg},$$

[1]) Es sei darauf hingewiesen, daß die theoretischen Werte sehr empfindlich gegenüber der Wahl des Kernradius sind. Aus diesem Grunde wurde auch darauf verzichtet, Zahlenwerte für die Ausbeuten berechnen zu wollen.

während die unreduzierte maximale α-Energie $8{,}25 \cdot 10^{-6}$ erg beträgt. Dies ist auch in Einklang mit der differentiellen Anregungsfunktion der Gruppe *C*, die durchaus kein Einmünden in einen konstanten Wert anzeigt, wie es sein sollte, wenn es sich bei den höchsten Energien bereits um Zertrümmerungen handeln würde, bei denen die α-Energie größer ist als die Höhe des Potentialberges.

4. *Aluminium*, $Z = 13$. Aluminium verhält sich nach Pose[1]) weitgehend analog zu Fluor. Auch hier gibt es zwei Resonanzgruppen und eine dritte (und eventuell noch eine vierte) Gruppe, deren Entstehung allerdings noch gänzlich ungeklärt ist. Da Pose mit Po α-Teilchen arbeitete, handelt es sich durchweg um Unterbergprozesse. Knapp unterhalb und oberhalb der Bergspitze ($\sim 12 \cdot 10^{-6}$ erg) arbeitete Haxel[2]) mit RaC und ThC als Strahlungsquellen. Die Entstehung der dabei gefundenen zwei Gruppen von Protonen ist gleichfalls noch gänzlich ungeklärt.

II. Von den unter Aussendung eines Neutrons zertrümmerbaren Elementen wurden bisher Be und B genauer untersucht[3]). Bei beiden Elementen werden neben der normalen Eindringung Resonanzprozesse angegeben. Vom theoretischen Standpunkt aus werden beide Elemente schwer zu behandeln sein, da wegen der kleinen Kernladungszahl die asymptotischen Entwicklungen ihre Gültigkeit verlieren.

§ 9. Vergleich mit den Experimenten. Zertrümmerung durch Protonen. Die Frage, welche Elemente durch Protonen zertrümmerbar sind, ist noch nicht weitgehend erforscht. Von den sicher zertrümmerbaren Elementen wurden Lithium und Bor genauer untersucht. Li emittiert unter dem Einfluß eines Protonenbombardements drei Gruppen[4]) von Atomtrümmern. Daß eine Gruppe hiervon durch die Kernreaktion ${}_3Li^7 + {}_1H^1 \rightarrow 2\,{}_2He^4$ erzeugt wird, ist durch Wilson-Aufnahmen[5]) mit praktischer Sicherheit bewiesen. Die Entstehung der beiden anderen Gruppen ist ungeklärt. Henderson[6]) hat bei Li eine Anregungsfunktion bis zu Energien von $1{,}8 \cdot 10^{-6}$ erg aufgenommen und glaubt diese Funktion nach Oppen-

[1]) H. Pose, ZS. f. Phys. **64**, 1, 1930; Phys. ZS. **31**, 943, 1930; ZS. f. Phys. **67**, 194, 1931; **72**, 528, 1931; K. Diebner u. H. Pose, ebenda **75**, 753, 1932; vgl. auch J. Chadwick u. J. E. R. Constable, Proc. Roy. Soc. London (A) **135**, 48, 1932, wo wie bei F auch bei Al eine Feinstruktur der drei (vier) Gruppen angegeben wird. — [2]) O. Haxel, ZS. f. Phys. **83**, 323, 1933. — [3]) Vgl. etwa J. Chadwick, Proc. Roy. Soc. London (A) **142**, 1, 1933. (Es sei darauf hingewiesen, daß die Zahlenangaben Chadwicks die notwendigen Schwerpunktsreduktionen nicht enthalten.) — [4]) M. L. E. Oliphant, B. B. Kinsey u. Lord Rutherford, Proc. Roy. Soc. London (A) **141**, 722, 1933. — [5]) F. Kirchner, Naturwissensch. **21**, 473, 1933; P. I. Dee u. E. T. S. Walton, Proc. Roy. Soc. London (A) **141**, 733, 1933. — [6]) M. C. Henderson, Phys. Rev. (2) **43**, 98, 1933.

heimer im wesentlichen durch das asymptotische Gesetz für die Durchlässigkeit einer Coulomb-Schwelle darstellen zu können. Henderson und Oppenheimer übersahen jedoch, daß wegen der kleinen Kernladungszahl des Li (kr_0 und $\varkappa \sim 1$ selbst bei der größten von Henderson angewandten Geschwindigkeit) die asymptotischen Entwicklungen ihre Gültigkeit verlieren. Die gefundene Übereinstimmung beruht daher nur auf einem Zufall. Da die Höhe des Li-Potentialberges $e^2Z/r_0 \sim 1{,}6 \cdot 10^{-6}$ erg sein dürfte, gelangt Henderson noch bis knapp über die Bergspitze.

Die Zertrümmerung von Bor durch Protonen wird durch die Kernreaktion ${}_5B^{11} + {}_1H^1 \to 3\,{}_2He^4$ darzustellen und durch Wilson-Aufnahmen[1]) zu erhärten versucht. Oliphant und Rutherford[2]) nahmen auch eine Anregungsfunktion bis $0{,}4 \cdot 10^{-6}$ erg auf. Auch hier ist nicht die Gültigkeit des asymptotischen Exponentialgesetzes zu erwarten, wie die Autoren irrtümlich annahmen.

Die theoretische Behandlung dieser Zertrümmerungsprozesse begegnet der gleichen Schwierigkeit wie die theoretische Behandlung der α-Zertrümmerung des Bors (§ 8).

§ 10. Vergleich mit den Experimenten. Zertrümmerung durch Duotonen. Auch hier ist die Frage nach den zertrümmerbaren Elementen noch nicht ausreichend untersucht. Oliphant, Kinsey und Rutherford[3]) finden bei der Zertrümmerung von Li zwei Gruppen von Atomtrümmern, deren eine durch die Kernreaktion ${}_3Li^6 + {}_1H^2 \to 2\,{}_2He^4$ gedeutet werden kann, was durch Wilson-Aufnahmen[4]) praktisch bewiesen erscheint, während die andere der Dreikörperreaktion ${}_3Li^7 + {}_1H^2 \to 2\,{}_2He^4 + {}_0n^1$ (${}_1H^1$?) ihre Entstehung verdanken soll. Auch hier dürfte sich aus den gleichen bereits oben angeführten Gründen die theoretische Beherrschung sehr schwierig gestalten.

§ 11. Zusammenstellung der benutzten asymptotischen Entwicklungen. Es seien hier noch ganz kurz die benutzten asymptotischen Darstellungen und einige für die Rechnungen nützliche Relationen zusammengestellt.

Geht man in die Schrödinger-Gleichung

$$\Delta\psi + \frac{2\mu}{\hbar^2}(E_r - V)\psi = 0$$

mit dem Ansatz

$$\psi = \frac{1}{r} f_l(r)\, P_l(\cos\vartheta)$$

---

[1]) F. Kirchner, l. c. — [2]) M. L. E. Oliphant u. Lord Rutherford, Proc. Roy. Soc. London (A) **141**, 259, 1933. — [3]) M. L. E. Oliphant, B. B. Kinsey u. Lord Rutherford, l. c. — [4]) P. I. Dee u. E. T. S. Walton, l. c.

ein, so ergibt sich für $f_l(r)$ die lineare, gewöhnliche Differentialgleichung zweiter Ordnung

$$\frac{d^2 f_l}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E_r - V - \frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{l(l+1)}{r^2}\right] f_l = 0.$$

Ist zunächst $l = 0$, so wird daraus unter Voraussetzung von $V = \frac{e^2 z Z}{r}$ (Z = Kernladung, z = Ladung des einfallenden Teilchens) und bei Einführung der unabhängigen Veränderlichen $x = kr$, wenn man für die abhängige Veränderliche y schreibt,

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + \left(1 - \frac{\varkappa}{x}\right) y = 0,$$

wobei

$$\varkappa = \frac{2 e^2 z Z}{\hbar v}$$

gesetzt wurde. Diese Differentialgleichung wurde bereits früher[1]) eingehend untersucht. Wird die weglaufende Welle mit $y_0^{(1)}$, die einfallende mit $y_0^{(2)}$ und die stehende Welle (das ganze transzendente Integral) mit G_0 bezeichnet, so ist

$$G_0 = \frac{y_0^{(1)} + y_0^{(2)}}{2}.$$

Außerdem gilt für reelle Argumente $\overline{y_0^{(1)}} = y_0^{(2)}$. Von diesen drei Integralen braucht man nun asymptotische Entwicklungen für den Fall, daß sowohl das Argument kr als auch der Parameter $\varkappa$ gleichzeitig groß sind. Diese asymptotischen Entwicklungen, die nach der Debyeschen Sattelpunktmethode berechnet wurden, zerfallen in drei Fälle, je nachdem

$$\frac{x}{\varkappa} = \frac{k r_0}{\varkappa} = \left(\frac{E_r}{E_{\text{pot}}}\right)_{r_0} \gtrless 1.$$

Für $\left(\frac{E_r}{E_{\text{pot}}}\right)_{r_0} < 1$, also für den Unterbergfall, ist

$$y_0^{(1)} \sim \frac{1}{i\sqrt{\pi \varkappa \operatorname{tg}\alpha}}\left(e^{\varkappa(\alpha - \sin\alpha\cos\alpha)} + \frac{i}{2} e^{-\varkappa(\alpha - \sin\alpha\cos\alpha)}\right),$$

$$y_0^{(2)} = \overline{y_0^{(1)}} \sim -\frac{1}{i\sqrt{\pi \varkappa \operatorname{tg}\alpha}}\left(e^{\varkappa(\alpha - \sin\alpha\cos\alpha)} - \frac{i}{2} e^{-\varkappa(\alpha - \sin\alpha\cos\alpha)}\right).$$

G_0 ergibt sich einfach aus der Definitionsrelation. Ferner ist

$$y_0^{(1)'} \sim k \operatorname{tg}\alpha\, y_0^{(2)},$$
$$y_0^{(2)'} \sim k \operatorname{tg}\alpha\, y_0^{(1)}$$

(der Strich bedeutet Differentiation nach r).

---

[1]) Th. Sexl, ZS. f. Phys. **56**, 72, 1929; **81**, 163, 1933.

Für $\left(\frac{E_r}{E_{\text{pot}}}\right)_{r_0} > 1$ dagegen, also für den Überbergfall ist

$$y_0^{(1)} \sim \frac{1}{i\sqrt{\pi \varkappa \operatorname{Tg} a}} e^{\frac{i\pi}{4}} e^{i\varkappa(\operatorname{Sin} a \operatorname{Cof} a - a)},$$

$$y_0^{(2)} \sim -\frac{1}{i\sqrt{\pi \varkappa \operatorname{Tg} a}} e^{-i\frac{\pi}{4}} e^{-i\varkappa(\operatorname{Sin} a \operatorname{Cof} a - a)}.$$

G_0 ergibt sich wieder aus der Definitionsrelation. Ferner ist

$$y_0^{(1)'} \sim ik \operatorname{Tg} a\, y_0^{(1)},$$

$$y_0^{(2)'} \sim -ik \operatorname{Tg} a\, y_0^{(2)}.$$

Dabei wurden $y_0^{(1)}$ und $y_0^{(2)}$ so normiert, daß gilt

$$\chi_0^{(1),(2)} = \frac{1}{r} f_0^{(1),(2)} = \sqrt{\frac{2}{\pi}}\, k e^{-\frac{\pi\varkappa}{4}} \left| \Gamma\left(\frac{i\varkappa}{2} + 1\right) \right| \cdot \frac{1}{kr} \cdot y_0^{(1),(2)}.$$

Dann wird nämlich für $r \to \infty$

$$\chi_0^{(1),(2)} \to \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{r} e^{\pm i\left(kr - \frac{\varkappa}{2} \ln 2kr - \frac{\pi}{2} + \sigma(0,\varkappa)\right)}$$

(Gordons Normierung).

Für $l \neq 0$ mußten die asymptotischen Entwicklungen nach der Poincaré-Hornschen asymptotischen Integrationsmethode (identisch mit der Wentzel-Kramers-Brillouinschen Methode, die natürlich mathematisch keinerlei neues Integrationsverfahren darstellt) berechnet werden. Die dabei in den obigen Formeln eintretenden Veränderungen wurden bereits in § 2 angegeben.

Wien, Institut für theoretische Physik der Universität.

Untersuchungen über die durch harte γ-Strahlung hervorgerufene Sekundärstrahlung.

Von **Th. Heiting** in Halle (Saale).

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 2. November 1933.)

Die Elemente Al, Fe, Cu, Pb wurden mit der ThC''-γ-Linie $\lambda = 4{,}7$ X-E. bestrahlt. Die hierbei auftretende sekundäre γ-Strahlung wurde unter dem Streuwinkel $\vartheta = 130^0$ nach der Ionisationsmethode untersucht. Neben der gewöhnlichen Compton-Streustrahlung wurde noch eine andersgeartete homogene γ-Strahlung beobachtet. Ihre Wellenlänge ist unabhängig von der Ordnungszahl des Elementes und beträgt $23{,}8 \pm 1{,}0$ X-E., ist also innerhalb der Fehlergrenzen gleich der Wellenlänge $\Lambda = h/(m_0 c) = 24{,}2$ X-E. Ihre Intensität pro Atomkern nimmt mit dem Quadrat der Ordnungszahl zu. Bei Pb wurde noch eine zweite Komponente von der Wellenlänge $\lambda = 6$ bis 7 X-E. gefunden. Für das Vorhandensein einer unmodifizierten Strahlung ergaben sich keine Anhaltspunkte.

1. Einführung.

1. Prozesse zwischen γ-Strahlung und Materie. Wenn ein monochromatisches γ-Strahlenbündel von kleinem Öffnungswinkel durch ein homogenes Medium hindurchgeht, so nimmt seine Intensität J nach einem einfachen Exponentialgesetz ab:

$$J = J_0 e^{-\mu x} \tag{1}$$

(μ = Absorptionskoeffizient, x = Absorberdicke). Diese Intensitätsabnahme hat ihren Grund darin, daß einzelne Strahlungsquanten mit Materie in Wechselwirkung treten und dadurch dem Bündel entzogen werden.

Hierher gehört der photoelektrische Prozeß, bei dem die Energie des „stoßenden" Quants einem „gestoßenen" Elektron mitgeteilt wird. Der durch den Photoeffekt bedingte Teil des Absorptionskoeffizienten μ wird mit τ bezeichnet.

Bei härteren γ-Strahlen tritt der Photoeffekt an Bedeutung zurück gegenüber dem Comptonschen Streuprozeß. Bei diesem Vorgang geht nur ein Teil der Energie des primären Quants an das Elektron über, der Rest findet sich wieder in Form des „gestreuten" Quants $h\nu'$. Der auf den Comptoneffekt entfallende Teil des Absorptionskoeffizienten μ wird mit σ bezeichnet; es ist also $\mu = \tau + \sigma$.

Die Wellenlänge λ' des gestreuten Quants hängt ab vom Streuwinkel ϑ (Winkel zwischen der Richtung der Primär- und der Sekundärstrahlung). Die Compton-Debyesche Theorie liefert die Gleichung

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_0 c}(1 - \cos\vartheta) = \Lambda(1 - \cos\vartheta), \qquad (2)$$

$$(\Lambda = 24{,}2 \cdot 10^{-11}\,\text{cm} = 24{,}2\ \text{X-E.}),$$

vermag aber über die Intensitätsverteilung nichts auszusagen. Dieses Problem wurde von O. Klein und Y. Nishina[1]) auf Grund der relativistischen Theorie des Elektrons von P. A. M. Dirac gelöst. Die Intensität J der von einem Elektron hervorgerufenen Streustrahlung im Abstand r vom Elektron ist nach Klein und Nishina

$$J = J_0 \frac{1}{r^2} \frac{\varepsilon^4}{2 m_0^2 c^4} \frac{1 + \cos^2\vartheta}{[1 + \alpha(1 - \cos\vartheta)]^3} \left\{1 + \frac{\alpha^2 (1 - \cos\vartheta)^2}{(1 + \cos^2\vartheta)[1 + \alpha(1 - \cos\vartheta)]}\right\}, \qquad (3)$$

wobei $\alpha = h\nu/(m_0 c^2) = \Lambda/\lambda$ ist. Das über den räumlichen Winkel 4π erstreckte Integral liefert dann einen Ausdruck für den Absorptionskoeffizienten pro Elektron:

$$\sigma_e = \frac{2\pi\varepsilon^4}{m_0^2 c^4}\left\{\frac{1+\alpha}{\alpha^2}\left[\frac{2(1+\alpha)}{1+2\alpha} - \frac{1}{\alpha}\ln(1+2\alpha)\right] + \frac{1}{2\alpha}\ln(1+2\alpha) - \frac{1+3\alpha}{(1+2\alpha)^2}\right\}, \qquad (4)$$

der in bestem Einklang mit der Erfahrung steht.

Erst bei den extrem harten γ-Strahlen des ThC'' und des RaC ist der Wert für σ_e *scheinbar* größer[2]) als der theoretisch zu erwartende, besonders bei Elementen hoher Ordnungszahl. Diese zusätzliche Absorption konnte aber nur so gedeutet werden, daß zwischen Atom*kern* und γ-Quant irgendein Prozeß stattfindet, über dessen Natur freilich nichts Näheres bekannt war.

Nun bestand die Möglichkeit, daß entweder die Gesamtheit oder wenigstens ein Teil der durch den Atomkern bedingten absorbierten Energie in irgendeiner Form wieder abgestrahlt würde. Diese Strahlung wäre dann vielleicht imstande, über die Natur des Kernprozesses Aufschluß zu geben.

2. Bisherige Untersuchungen über die anomale sekundäre γ-Strahlung. Das von verschiedenen Seiten in Angriff genommene Problem der sekun-

---

[1]) O. Klein u. Y. Nishina, ZS. f. Phys. **52**, 853, 1929. — [2]) G. T. P. Tarrant, Proc. Roy. Soc. London (A) **128**, 345, 1930. C. Y. Chao, Proc. Nat. Acad. Amer. **16**, 431, 1930. L. Meitner u. H. H. Hupfeld, ZS. f. Phys. **67**, 147, 1931. J. C. Jacobsen, ebenda **70**, 145, 1931. G. T. P. Tarrant, Proc. Roy. Soc. London (A) **135**, 223, 1932.

dären γ-Strahlung, die in ursächlichem Zusammenhang mit der anomalen Kernabsorption steht, führte zu sehr widersprechenden Ergebnissen.

C. Y. Chao[1]) bestimmte ihre Wellenlänge bei Pb zu $\lambda = 22{,}5$ X-E.; da nur geringe Absorberdicken verwendet wurden, konnte eine härtere Pb-Komponente nicht gefunden werden.

L. Meitner und H. H. Hupfeld[2]) glauben auf Grund von Messungen an schweren Elementen, daß die mit der anomalen Kernabsorption in Zusammenhang stehende Sekundärstrahlung in einer *kohärenten* Kernstreustrahlung besteht.

L. H. Gray und G. T. P. Tarrant[3]) wiederum fanden *zwei* Komponenten ($\lambda = 27$ und 13,5 X-E.) bei *allen* Elementen.

Daraufhin wurde vom Verfasser[4]) eine Untersuchung durchgeführt mit dem Ergebnis, daß alle untersuchten Elemente eine homogene Sekundärstrahlung von der Wellenlänge $\lambda = 23{,}8 \pm 1{,}0$ X-E. aussenden, die also innerhalb der Fehlergrenzen mit der Wellenlänge $\lambda\!\!\!^{-} = h/(m_0 c) = 24{,}2$ X-E. übereinstimmt. Nur bei Pb wurde noch eine zweite, bedeutend härtere, aber weniger intensive Komponente gefunden ($\lambda = 6$ bis 7 X-E.).

II. Beschreibung der Apparatur.

Zur Untersuchung der „anomalen" sekundären γ-Strahlung wurde die Ionisationsmethode gewählt. Die Apparatur wurde vor allem unter dem Gesichtspunkt entworfen, einwandfreie geometrische Bedingungen zu schaffen. Dies mußte naturgemäß auf Kosten der Intensität geschehen, konnte aber durch Verwendung eines vorzüglichen Meßaggregats mehr als ausgeglichen werden; die durch statistische Schwankungen hervorgerufenen Meßfehler lagen immer unterhalb der durch die Geometrie bedingten Fehlergrenzen.

Die Apparatur ist in Fig. 1 halbschematisch dargestellt. Als Primärstrahler (P) diente ein im Gleichgewicht befindliches RaTh-Präparat von 28 mg Ra-Äquivalent, welches die vom ThC″ herrührende extrem harte γ-Linie $\lambda = 4{,}7$ X-E. ($h\nu = 2{,}6 \cdot 10^6$ eVolt $= 5{,}2\, m_0 c^2$) aussendet. Eine Filterung der Primärstrahlung erwies sich als überflüssig. Die Elemente Al, Fe, Cu, Pb, deren Sekundärstrahlung untersucht werden sollte, lagen vor in Form großer, sauber gegossener Ringe (S) von gleichen

---

[1]) C. Y. Chao, Phys. Rev. **36**, 1519, 1930. — [2]) L. Meitner u. H. H. Hupfeld, ZS. f. Phys. **75**, 705, 1932. — [3]) L. H. Gray u. G. T. P. Tarrant, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 662, 1932. — [4]) Th. Heiting, Naturwissensch. **21**, 674, 1933 (Vorbericht).

Abmessungen (siehe auch Fig. 2). Sie wurden jeweils so angeordnet, daß sich die Ionisationskammer (K) in ihrem Mittelpunkt befand.

Der Streuwinkel war möglichst groß gewählt ($\vartheta = 130^0$; Wellenlänge der Compton-Strahlung $\lambda' = \lambda + \Delta\lambda = 4{,}7 + 39{,}6 = 44{,}3$ X-E.), denn je größer ϑ ist, desto weicher und auch schwächer ist die Compton-Streustrahlung. Anderenfalls besteht die Gefahr, daß ihre Wellenlänge von ähnlicher Größe ist wie die der zu untersuchenden anomalen γ-Strahlung,

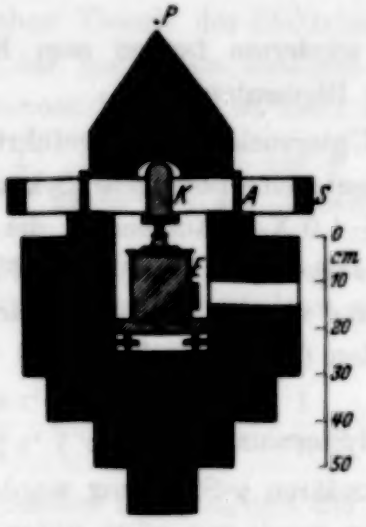


Fig. 1.
Apparatur halbschematisch.
P = Präparat, S = Sekundärstrahler,
A = Absorber, K = Ionisationskmmer,
E = Elektrometer.

Fig. 2.
Äußere Ansicht der Apparatur.

so daß eine Analysierung der Absorptionskurven nicht zum Ziel führen kann. Es möge noch darauf hingewiesen werden, daß die Abweichung vom mittleren Streuwinkel nur gering war.

Ein sorgfältig gegossener Bleikegel hielt die Primärstrahlung von der Ionisationskammer fern. Diese bestand in einer mit 40 Atm. Luft gefüllten Kupferbombe. Sie hatte einen inneren Radius von 3,0 cm, eine Wandstärke von 0,30 cm und ein wirksames Volumen von ~ 200 cm^3. Innen war sie mit einem isolierten Messingdrahtnetz versehen, das allseitig 0,5 cm von der Wandung entfernt war. Dieses bildete die eine Elektrode und lag dauernd an 900 Volt. Die andere Elektrode (Auffänger) bestand in einem axial angeordneten, durch Preßbernstein isolierten Messingdraht. Die Kammer war unmittelbar auf ein Hoffmannsches Vakuumduantenelektrometer (E) montiert, das allseitig von einem starken Bleipanzer umgeben war.

Als Absorber (A) dienten konzentrische zylinderförmige Bleibleche von 0,40 cm Stärke. Die lichte Weite des kleinsten derselben betrug 32 cm, so daß der Winkel δ, unter dem die Ionisationskammer von einem Punkte des Absorbers aus erschien, ziemlich gering war, was besonders hervorgehoben sei (Fig. 3). Immerhin wird noch ein gewisser Teil der vom *Absorber* ausgehenden (tertiären) Streustrahlung in der Kammer mitgemessen, wodurch eine scheinbare Verringerung des Absorptionskoeffizienten bewirkt wird. Der Umstand, daß die zu untersuchende Sekundärstrahlung im allgemeinen den Absorber nicht genau senkrecht trifft (Mittelwert des absolut genommenen Einfallswinkels $= \bar{\varphi}$), ruft andererseits eine scheinbare

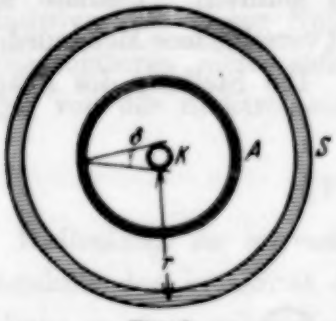


Fig. 3.
S = Sekundärstrahler, A = Absorber, K = Ionisationskammer.

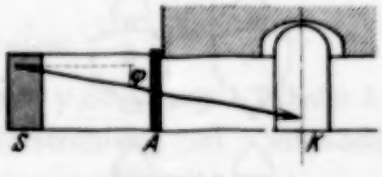


Fig. 4.
S = Sekundärstrahler, A = Absorber, K = Ionisationskammer.

Vergrößerung des Absorptionskoeffizienten hervor (Fig. 4). Da eine Berechnung der resultierenden Wirkung nur ein recht unsicheres Resultat liefern kann, wurde ein anderer Weg eingeschlagen.

In einer gesonderten Untersuchung wurde der Sekundärstrahler S entfernt und im Abstand r von der Kammer (Fig. 3) ein schwaches RaTh-Präparat so aufgestellt, daß der Einfallswinkel gleich $\bar{\varphi}$ war. Die Absorption der durch 4,0 cm Pb gefilterten Strahlung dieses Präparats unterlag jetzt den gleichen geometrischen Bedingungen wie sonst im Mittel die Strahlung eines beliebigen Volumenelements der zu untersuchenden Metalle. Als Absorber dienten auch hier die schon erwähnten zylindrischen Bleibleche. Da nun der wahre Absorptionskoeffizient der (homogenen) Präparatstrahlung sehr genau bekannt ist [$\mu_{Pb} = 0{,}478\ \mathrm{cm}^{-1}$, gemessen von J. C. Jacobsen[1]) und C. Y. Chao[2]) unabhängig voneinander], so kann durch Vergleich mit dem hier gemessenen scheinbaren Absorptionskoeffizienten die resultierende Wirkung der geometrischen Verhältnisse ermittelt werden. Die unter den

[1]) J. C. Jacobsen, ZS. f. Phys. **70**, 145, 1931. — [2]) C. Y. Chao, Proc. Nat. Acad. Amer. **16**, 431, 1930.

vorliegenden Bedingungen aufgenommene Absorptionskurve bestand in einer gut ausgeprägten Geraden (Fig. 7), aus deren Steigung sich der scheinbare Absorptionskoeffizient zu 0,412 cm^{-1} ergibt. Wenn nun, wie es hier der Fall ist, die Wellenlänge der zu untersuchenden Strahlung von der gleichen Größenordnung ist, so kann der jeweils gefundene Wert des Absorptionskoeffizienten durch Multiplikation mit dem Faktor 0,478/0,412 = 1,16 verbessert werden[1]).

III. Meßmethode.

Bei den Absorptionsmessungen wurden alle Faktoren berücksichtigt, die das Ergebnis nennenswert beeinflussen konnten. Deshalb wurden, um *einen* Meßpunkt zu erhalten, jedesmal acht verschiedene Meßanordnungen benutzt, welche in Fig. 5 angedeutet sind. Die Stellung des Präparates

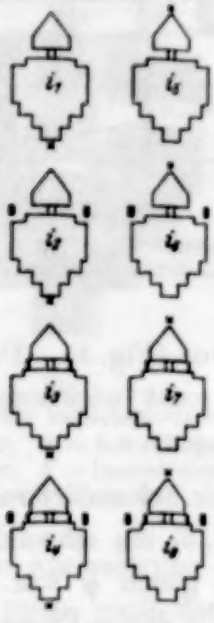


Fig. 5.
Schematische Darstellung der verschiedenen Meßanordnungen.

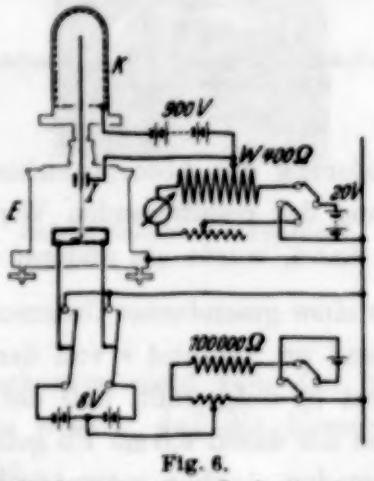


Fig. 6.
Schaltschema. K = Ionisationskammer, E = Elektrometer, I = Influenzierungsring, W = Kompensationswalze.

ist durch ein kleines Kreuz, der Querschnitt des Metallringes (Sekundärstrahler) durch zwei schwarze Rechtecke, der Querschnitt des Absorbers durch zwei starke Striche markiert. Durch die Anordnungen 6 und 8 wird die vom Metallring ausgehende Sekundärstrahlung ohne und mit Absorber

[1]) Bei der von L. H. Gray und G. T. P. Tarrant (l. c.) verwendeten Anordnung scheint der Einfluß der vom Absorber ausgehenden (tertiären) Streustrahlung unterschätzt worden zu sein, zumal dort die Absorber die Ionisationskammer *unmittelbar* umgaben.

gemessen; durch die Anordnungen 1, 2, 3, 4, 5, 7 wird die Änderung des Nulleffektes ermittelt, hervorgerufen durch die Anwesenheit des Metallringes oder des Absorbers oder durch die veränderte Stellung des Präparates.

Bei der Messung der Ionisationsströme wurden die auf den Auffänger gelangenden Ladungen durch Influenzierung von gleich großen Ladungen entgegengesetzten Vorzeichens kompensiert (Nullmethode). Dies erfolgte teils über den im Elektrometer eingebauten Influenzierungsring *I*, teils über das Netz der Ionisationskammer, deren Potential durch eine rotierende Kompensationswalze *W* kontinuierlich verändert wurde (Fig. 6). Die Ionisationsströme sind dann den Walzendrehgeschwindigkeiten proportional. Die Hauptvorteile dieser Nullmethode bestehen darin, daß die System-Bernsteinisolatoren nicht elektrisch belastet werden und daß man unabhängig von der Elektrometerempfindlichkeit ist.

IV. Meßergebnisse.

1. Wellenlänge der anomalen sekundären γ-Strahlung. Tabelle 1 zeigt die Abnahme der Intensität der Sekundärstrahlung mit wachsender Absorberdicke in einer willkürlich angenommenen Einheit.

Tabelle 1.

Absorberdicke in cm	Al	Fe	Cu	Pb
0	1103	1481	1330	704,8
0,15	317,0	531,0	532,5	493,0
0,40	102,5	203,8	221,2	326,0
0,80	35,3	80,7	91,2	188,7
1,20	19,6	40,9	48,8	107,4
1,60	9,70	22,1	26,7	69,7
2,00	6,68	13,5	15,2	43,5
2,40	2,94	7,78	9,84	30,2
2,80	1,92	4,56	5,83	20,3
3,20	1,19	2,91	3,55	14,2
3,60	—	1,58	2,29	10,35
4,00	—	—	—	7,84
4,40	—	—	—	6,30
4,80	—	—	—	5,31
5,20	—	—	—	3,72

Werden die Anfangsintensitäten gleich 1000 gesetzt und dann die Logarithmen der Intensitäten gebildet, so ergeben sich die in Fig. 7 dargestellten Absorptionskurven. Ihre Analyse liefert folgendes Resultat. Die untersuchten Elemente senden neben der gewöhnlichen Compton-Streustrahlung eine andersgeartete γ-Strahlung aus, welche bei Al, Fe, Cu

homogen ist und bei Pb aus zwei Komponenten besteht. In Tabelle 2 sind die aus den Kurven entnommenen korrigierten (siehe oben!) Absorptionskoeffizienten zusammengestellt.

Tabelle 2.

	Al	Fe	Cu	Pb
μ_{Pb} in cm^{-1}. .	1,55	1,50	1,41	1,75
	—	—	—	0,59

Hieraus wurden die zugehörigen Wellenlängen gewonnen, indem von den Untersuchungen C. Y. Chaos[1]) Gebrauch gemacht wurde. Chao bestimmte die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten μ_{Pb} von der Wellenlänge λ für das Intervall 4,7 bis 47 X-E. auf folgende Weise: Die durch 2,7 cm Pb gefilterte Strahlung des ThC″ fiel auf einen Al-Sekundärstrahler. Die von diesem ausgehende Compton-Streustrahlung, deren Wellenlänge durch Gleichung (2) gegeben ist, wurde unter verschiedenen Streuwinkeln durch (dünne!) Pb-Absorber auf ihre Härte untersucht. Auf diese Art wurde die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten μ_{Pb} von λ ermittelt (Fig. 8). Unter Benutzung dieser Kurve ergeben sich für die Wellenlängen die in Tabelle 3 zusammengestellten Werte.

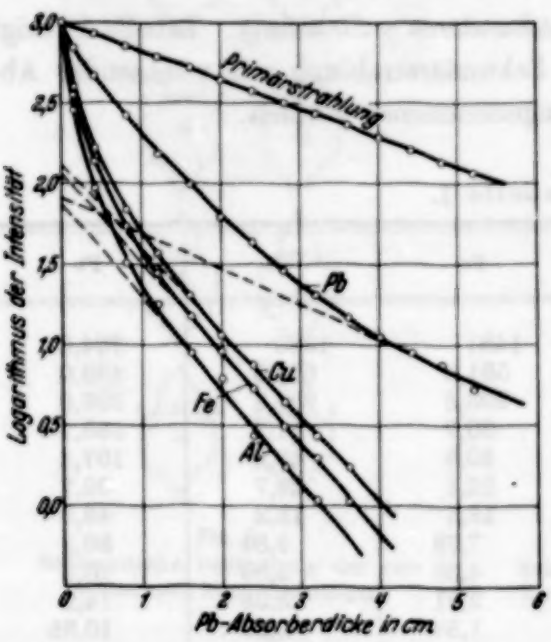


Fig. 7.
Logarithmische Absorptionskurven, reduziert auf gleiche Anfangsintensitäten.

Die untersuchten Elemente Al, Fe, Cu, Pb senden also eine sekundäre γ-Strahlung aus von der Wellenlänge $\lambda = 23{,}8 \pm 1{,}0$ X-E. Diese stimmt merkwürdigerweise innerhalb der Fehlergrenzen überein mit der Wellenlänge $\Lambda = 24{,}2$ X-E., welche einem $h\nu = m_0 c^2$ entspricht. Bei Pb wurde noch eine zweite Komponente gefunden, deren Intensität bedeutend kleiner ist als die der weichen Komponente.

[1]) C. Y. Chao, Phys. Rev. 36, 1519, 1930.

Tabelle 3.

	Al	Fe	Cu	Pb	Mittel
λ in X-E. . .	23,8	23,0	21,8	26,5	23,8 ± 1,0
	—	—	—	6,6	—

2. Intensität der anomalen sekundären γ-Strahlung. Die auf einen Atomkern des Sekundärstrahlers bezogene Intensität der anomalen Sekundärstrahlung (von der *harten* Pb-Komponente soll hier abgesehen werden) nimmt zu mit steigender Ordnungszahl N. Um diese Abhängigkeit zahlenmäßig zu bestimmen, müssen Korrektionen für die Absorption der primären

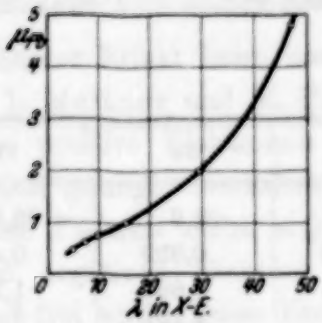


Fig. 8.
Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten μ_{Pb} von der Wellenlänge λ nach Chao.

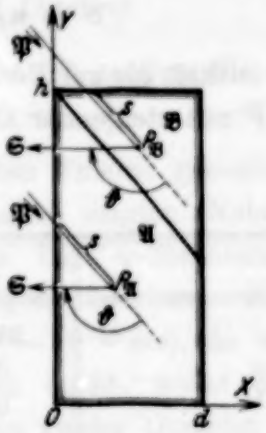


Fig. 9.
Querschnitt des Sekundärstrahlers. Die linke untere Ecke ist als Anfangspunkt eines Koordinatensystems gewählt. s ist die Strecke, die die Primärstrahlung im Metallring zurücklegt. Dicke d = 4,0 cm, Höhe h = 8,5 cm.

sowie der sekundären Strahlung im Metallring vorgenommen werden. Fig. 9 zeigt den Querschnitt des Sekundärstrahlers, und zwar möge sich die Ionisationskammer auf der linken Seite befinden. $\mathfrak{P}$ sei die Primär- und $\mathfrak{S}$ die Sekundärstrahlrichtung. Der Querschnitt ist in zwei Bereiche $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ eingeteilt, die rechnerisch gesondert zu behandeln sind. Es bedeuten

$_P\mu$ = Absorptionskoeffizient der Primärstrahlung,

$_S\mu$ = Absorptionskoeffizient der Sekundärstrahlung,

n_K = Anzahl der Atomkerne in der Volumeneinheit,

F = einen für die Atomart charakteristischen Faktor,

C = eine für alle Atomarten gleiche Konstante.

Dann ergibt sich für die nach der Ionisationskammer abgestrahlte Energie/sec

$$S = \int_0^d \int_0^{x\,\mathrm{tg}\,\vartheta + h} C n_K F J_0 e^{-({}_P\mu\, x/\cos\vartheta) - {}_S\mu\, x}\,dy\,dx + \int_0^d \int_{x\,\mathrm{tg}\,\vartheta + h}^{h} C n_K F J_0 e^{-[{}_P\mu\,(h-y)/\sin\vartheta] - {}_S\mu\, x}\,dy\,dx$$

$$= C n_K F J_0 \left\{ e^{\varrho d} \frac{\varrho (d\cdot \mathrm{tg}\,\vartheta + h) - \mathrm{tg}\,\vartheta}{\varrho^2} - \frac{\varrho h - \mathrm{tg}\,\vartheta}{\varrho^2} + \frac{\sin\vartheta}{{}_P\mu} \left[\frac{1 - e^{-{}_S\mu\, d}}{{}_S\mu} + \frac{1 - e^{\varrho d}}{\varrho} \right] \right\}, \quad (5)$$

wobei $({}_P\mu/\cos\vartheta) - {}_S\mu = \varrho$ gesetzt ist. Der Proportionalitätsfaktor C und die Anfangsintensität J_0 können beide gleich 1 gesetzt werden, da es sich hier nur um die relativen Werte der Intensitäten pro Atomkern handelt. Es ist demnach

$$S = n_K F \Pi \quad (\Pi = \text{Polynom}). \quad (6)$$

Tabelle 4 enthält die zur Berechnung von F erforderlichen Daten und zeigt, wie sich F mit steigender Ordnungszahl N ändert.

Tabelle 4.

	Al	Fe	Cu	Pb
${}_S\lambda$ in X-E.	23,8	23,0	21,8	26,5
${}_P\mu$ in cm^{-1}	0,099	0,293	0,322	0,478
${}_S\mu$ in cm^{-1}	0,223	0,648	0,690	1,75
$n_K \cdot 10^{-22}$	6,04	8,70	8,48	3,31
S (beobachtet)	8,0	17,0	17,5	47,7
Π	18,3	8,15	7,55	3,50
$F \cdot 10^{23}$	0,724	2,40	2,73	41,2
const $\cdot F/N^2$	10,0	8,3	7,6	14,3

Man beachte das Verhalten des Quotienten F/N^2!

Nun möge dieselbe Berechnung noch einmal durchgeführt werden, diesmal jedoch unter der Annahme, daß ${}_S\lambda$ bei allen Elementen gleich 24,2 X-E. ist (Tabelle 5). Dann muß sich unter anderem auch der Wert für S ändern, da jetzt durch die Meßpunkte Geraden von anderer Steigung gelegt werden müssen, welche die Ordinatenachse in anderen Punkten schneiden.

Jetzt kann der Ausdruck F/N^2 als *konstant* angesehen werden. Hierdurch wird die Annahme, daß wir es tatsächlich mit der Wellenlänge $\Lambda = 24{,}2$ X-E. zu tun haben, noch bestärkt. Gleichzeitig ergibt sich das Gesetz, daß die Intensität pro Atomkern mit dem Quadrat der Ordnungszahl zunimmt.

Tabelle 5.

	Al	Fe	Cu	Pb
s^{λ} in X-E.	24,2	24,2	24,2	24,2
μ^{μ} in cm^{-1}	0,099	0,293	0,322	0,478
s^{μ} in cm^{-1}	0,226	0,668	0,735	1,58
$n_K \cdot 10^{-22}$	6,04	8,70	8,48	3,31
S (beobachtet)	8,8	20,0	25,3	37,0
Π	18,3	7,96	7,26	3,76
$F \cdot 10^{23}$	0,796	2,89	4,11	29,7
const $\cdot F/N^2$	10,0	9,1	10,4	9,4

V. Zusammenfassung und Deutung.

1. Die untersuchten Elemente Al, Fe, Cu, Pb senden alle die gleiche Wellenlänge $\lambda = 23{,}8 \pm 1{,}0$ X-E. aus.

Dieser Effekt kann nach der Diracschen Theorie gedeutet werden. Wie L. Meitner und K. Philipp[1]) und andere zeigten (Nebelkammer), treten positive Elektronen auf, wenn harte ThC''-γ-Strahlung zur Absorption gelangt, besonders bei schweratomigen Absorbern. Nach Dirac ist das Positron nicht lange existenzfähig ($\sim 10^{-10}$ sec), da es sich mit einem negativen Elektron zu rekombinieren sucht, wobei die Energie $2\,m_0c^2$ frei wird. Diese Energie tritt in Form zweier Quanten $h\nu = m_0c^2$ auf, d. h. es muß die Wellenlänge $\Lambda = 24{,}2$ X-E. beobachtet werden.

2. Die Intensität der „Rekombinationsstrahlung" pro Atomkern nimmt zu mit dem Quadrat der Ordnungszahl. Auch dieser Befund steht mit der Theorie im Einklang.

3. Bei Pb wurde noch eine zweite weit härtere Komponente ($\lambda = 6$ bis 7 X-E.) gefunden. Ihre Entstehung hängt vielleicht mit dem von C. Y. Chao[2]) gefundenen Effekt zusammen, welcher demnach als eine Kernresonanz aufzufassen wäre.

4. Für das Vorhandensein einer unmodifizierten Strahlung ergaben sich keine Anhaltspunkte, obwohl der Verlauf der Absorptionskurven so weit wie möglich verfolgt wurde.

---

[1]) L. Meitner u. K. Philipp, Naturwiss. **21**, 286, 1933; C. D. Anderson, Phys. Rev. **44**, 406, 1933; I. Curie u. F. Joliot, J. de phys. et le Radium **4**. 494, 1933. — [2]) C. Y. Chao, Naturwissensch. **19**, 752, 1931; C. Y. Chao, Proc. Roy. Soc. London (A) **135**, 206, 1932; C. Y. Chao u. T. T. Kung, Nature **132**, 709, 1933 (erschienen bei der Korrektur).

Inzwischen erschien noch eine größere Untersuchung von E. Stahel und H. Ketelaar[1]), welche ein (allerdings nur qualitativ) ähnliches Ergebnis hat. Bei Al, Fe, Sn, U wurde je eine und bei Pb zwei Komponenten gefunden. Eine unmodifizierte Strahlung wurde ebenfalls nicht beobachtet.

Neuerdings wird auch von L. Meitner[2]) das Vorhandensein einer weichen Strahlung bei Pb ($\lambda = 25$ X-E.) für nicht ausgeschlossen erklärt; an der Annahme, daß eine kohärente Kernstreustrahlung vorhanden sei, wurde festgehalten.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Hoffmann, bin ich für seine dauernde Anteilnahme an dieser Untersuchung und stetige Förderung sehr zu Dank verpflichtet.

Herrn Prof. Dr. A. Smekal danke ich für sein wohlwollendes Interesse, sowie Herrn Prof. Dr. W. Heisenberg für seine Ratschläge.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei auch an dieser Stelle für die Bereitstellung von Apparaten und Geldmitteln bestens gedankt.

Halle a. d. S., Institut für Experimentalphysik.

---

[1]) E. Stahel u. H. Ketelaar, Journ. de phys. et le Radium **4**, 460, 1933. — [2]) L. Meitner, Helv. Phys. Acta **6**, 445, 1933.

Gasentladung mit Diffusion und Querkraft. Mindestquerschnitt und Mindeststromstärke der Entladung.

Von **W. Fucks** in Aachen.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Oktober 1933.)

1. Bei konstanter Spannung reißt die Glimmentladung bei endlicher Kathodenbedeckung ab.

Brennt eine Glimmentladung bei gegebener fester Spannung im normalen Kathodenfall, so zieht sich bei Verringerung der Stromstärke der Querschnitt der Kathodenbedeckung bei annähernd konstanter Stromdichte zusammen[1]). Es ist bekannt, daß diese Querschnittsverminderung nicht beliebig weit getrieben werden kann[2]). Vielmehr reißt die Entladung bei einer ganz bestimmten, von Null verschiedenen Kathodenbedeckung und also auch bei einem bestimmten endlichen Strom ab.

Wie dieser Abreißvorgang insbesondere beim ebenen Problem im einzelnen zu verstehen ist, ist *unter Heranziehung des Ionisierungsanstiegs* von W. Rogowski gezeigt worden[3]). Danach sind es zwei Kräfte, die die Verringerung des Querschnitts der Kathodenbedeckung bis auf Null unmöglich machen, die elektrische Querkraft und die Diffusion.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Rogowskische Deutung der Verkleinerung der Brennfläche und des Abreißvorgangs in einer ersten Näherung formelmäßig zu fassen. Dabei ergeben sich verallgemeinerte Gleichgewichtsbedingungen, in denen die seitliche Abwanderung von Trägern aus der Entladungsbahn berücksichtigt ist. Diese Bedingungen führen zu einer Verknüpfung der minimalen Kathodenbedeckung $F_{\min}$ und der zugehörigen minimalen Stromstärke $J_{\min}$ mit dem maximalen Ionisierungsanstieg der Brennspannung. Ferner ergibt sich die Abhängigkeit von $F_{\min}$ und $J_{\min}$ vom Druck, und schließlich können die Wirkungen der Diffusion und der Querkraft gegeneinander abgewogen werden.

2. Formulierung der Aufgabe.

Wir gehen aus von der bekannten Gleichgewichtsbedingung für eine Gasentladung ohne Querkraft und Diffusion (ideal ebenes Problem):

$$N\gamma(e^{\alpha L}-1) = N, \tag{1}$$

[1]) N. Hehl, Phys. ZS. **3**, 547, 1902; R. Seeliger u. Reger, Ann. d. Phys. **83**, 535, 1927; A. v. Muralt, ebenda **85**, 1117, 1928. — [2]) A. Güntherschulze u. H. Schnitger, ZS. f. Phys. **77**, 333, 1932; W. Schulze, ebenda **78**, 92, 1932. — [3]) W. Rogowski, Arch. f. Elektrotechn. **27**, 523, 1932; R. Seeliger, Gasentladungen, S. 345; M. Steenbeck, ZS. f. Phys. **53**, 193, 1929; W. Rogowski, Arch. f. Elektrotechn. **25**, 574, 1931; W. Schulze, Naturwiss. **20**, 315, 1932; ZS. f. Phys. **78**, 92, 1932.

N die Zahl der Anfangselektronen je Ionisierungsspiel,
γ der Ionisierungskoeffizient beim Ionenstoß an der Kathode,
α der Elektronenionisierungskoeffizient im Gas,
L der Feldbereich,
μ Ionisierungsanstieg $= \gamma\,(e^{\alpha L} - 1)$.

Die Gleichgewichtsbedingung hat den anschaulichen Sinn, daß die infolge des Austritts von N Anfangselektronen aus der Kathode und der sich ausbildenden Elektronenlawine erzeugten $N\,(e^{\alpha L} - 1)$ Ionen durch Stoß an der Kathode gerade wieder N neue Elektronen auslösen.

Wir wollen zunächst stufenförmige Feldverzerrung in axialer Richtung voraussetzen[1]). Ferner denken wir uns die Entladung in einzelne diskrete Ionisierungsspiele von der Zeitdauer τ aufgelöst. Ist also i_{K-} die Elektronenstromdichte an der Kathode, mit der die Entladung brennt, $F = R^2\pi$ die Kathodenbedeckung, τ die Dauer eines Ionisierungsspiels und ε die Einheitsladung (alles elektrostatisch gemessen), so entfallen auf ein Ionisierungsspiel

$$N = \frac{i_{K-} R^2 \pi}{\varepsilon} \tau \tag{2}$$

Anfangselektronen. Wir können uns, um eine anschauliche Vorstellung zu haben, noch denken, daß diese Anfangselektronen zu Beginn jedes Ionisierungsspiels gleichzeitig die Kathode verlassen.

Wir suchen nun eine neue Gleichgewichtsbedingung, welche berücksichtigt, daß während der Dauer eines Ionisierungsspiels Träger beiderlei Art aus der Entladungsbahn seitlich abwandern. Diese Abwanderung möge die Zahl der die Kathode im Verlauf eines Ionisierungsspiels treffenden Ionen um den Betrag $N z$ vermindern. Dann treffen nur noch M

$$M = N\,[e^{\alpha L} - 1 - z] \tag{3}$$

Ionen die Kathode in der Zeit τ. Soll die Entladung stationär brennen, so muß sein

$$\gamma M = \gamma N\,[e^{\alpha L} - 1 - z] = N. \tag{4}$$

Die beiden Einflüsse von Querkraft und Diffusion sind nicht unabhängig voneinander. Wir wollen jedoch für eine erste Näherung von einer Berücksichtigung der Wechselwirkung absehen und annehmen, daß beide Wirkungen getrennt berechnet und superponiert werden können. Damit spaltet sich z in zwei Beträge

$$z = z_D + z_Q, \tag{4a}$$

[1]) W. Rogowski, Arch. f. Elektrot. **25**, 551, 1931.

von denen z_D den Anteil der durch Diffusion, z_Q den der durch Querkraft entweichenden Träger bezeichnen soll.

3. *Idealisierung der Aufgabe.*

Das Zusammenbrechen der Entladung vom Rande des Entladungsquerschnittes her wurde von Rogoswki[1]) dadurch geklärt, daß das Verhalten der Entladung in einzelnen Ringgebieten studiert wurde. Es zeigt sich dabei, daß die für das Weiterbestehen der Entladung bei seitlichem Abwandern von Ladungsträgern in den einzelnen Ringgebieten erforderliche Erhöhung des Ionisierungsanstiegs $\mu = \gamma\,(e^{\alpha L} - 1)$ über Eins hinaus bei absinkender Stromstärke zunächst im äußersten Ringgebiet eine Grenze erreicht, so daß von hier aus die Entladung zusammenbrechen muß.

Hier soll auf die Annahme mehrerer Ringgebiete verzichtet und die Aufgabe dadurch vereinfacht werden, daß in der Hauptsache nur ein einziger homogener zylindrischer Entladungsraum vorausgesetzt wird. Damit entfällt die Möglichkeit, einzelnen Bereichen des Entladungsquerschnitts verschiedene Ionisierungsanstiege zuzuschreiben. Der Diffusion und Querkraft kann dann dadurch Rechnung getragen werden, daß dem ganzen Entladungsquerschnitt nur ein bestimmter, aber über 1 liegender mittlerer Ionisierungsanstieg zugeordnet wird. Über 1 liegen muß dieser mittlere Ionisierungsanstieg deshalb, weil der Ionisierungsmechanismus mehr Träger erzeugen muß, als es ohne das seitliche Abströmen der Fall wäre. Ohne Diffusion und Querkraft brennt ja jede Gasentladung mit dem Ionisierungsanstieg 1. Im Innern des Entladungskanals nehmen wir die Dichten der Träger beiderlei Vorzeichens über den ganzen Entladungsraum und auch über die Zeitdauer der Entwicklung der einzelnen Lawinen eines Ionisierungsspiels als konstant an. Wir setzen die Trägerdichten also im Innern der Entladungsbahn gleich einem gewissen räumlich-zeitlichen Mittelwert n_+ bzw. n_-. Im Außenraum dagegen schreiben wir den Dichten überall den Wert Null zu. Den Übergang von der Dichte n im Innern des Entladungskanals zum Außenraum mit der Trägerdichte Null möge ein ringförmiger Bereich am Rande der Entladung von der radialen Ausdehnung l vermitteln. Das Absinken der Trägerdichte in diesem Diffusionsbereich wollen wir für die beabsichtigte erste Näherung linear, den Trägergradienten also konstant annehmen. Zu der stufenförmigen Feldverzerrung und Raumladungsverteilung in der Längsrichtung tritt hier somit noch eine in radialer Richtung stufenförmige Trägerverteilung mit einer einzigen Stufe hinzu.

[1]) a. a. O. (3).

Eine weitere Vereinfachung soll noch dadurch erzielt werden, daß wir eine Entladung voraussetzen, bei der die Anode gegen die Kathode so weit vorgeschoben worden ist, daß sie bis an das negative Glimmlicht heran oder gar noch hinreicht (noch eben nicht „behinderte Entladung“[1]). Diese Entladungsform ist wohlbekannt, und alles für unsere Frage wesentliche läßt sich, wie die Versuche von W. Schulze[2]) beweisen, bei der Beschränkung auf die Betrachtung der Verhältnisse im kathodischen Teil (Feldbereich) erfassen. Die angenommenen Verhältnisse werden durch Fig. 1 erläutert.

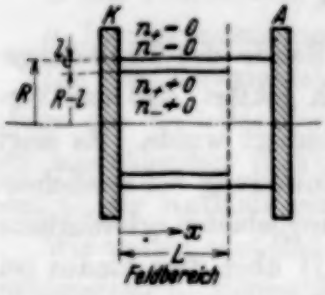


Fig. 1.

4. *Die Diffusionsströme S_+ und S_-.*

Sehen wir für einen Augenblick von den vorhin getroffenen Vereinfachungen ab, so ergibt sich für den Verlauf der Trägerdichte in radialer Richtung etwa Fig. 2a.

Im Innern des Entladungsquerschnitts ist die Dichte konstant, gegen den Rand hin fällt sie irgendwie ab und weiter draußen wird sie Null. Fig. 2b zeigt den zugehörigen für die Diffusion maßgeblichen Gradienten der Trägerdichte.

Die Bedeutung unserer im Abschnitt 4 getroffenen Vereinfachungen wird deutlich, wenn wir mit Fig. 2 die schematische Skizze, Fig. 3, ver-

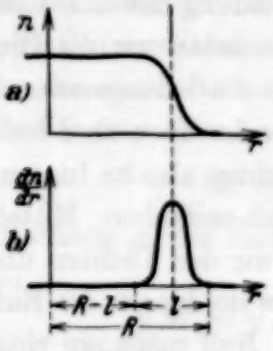


Fig. 2.

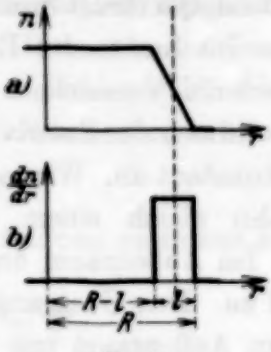


Fig. 3.

gleichen. Hier haben wir im Diffusionsbereich eine linear abfallende Trägerdichteverteilung. Für die Diffusion maßgeblich wird der konstante Gradient $-n/l$.

---

[1]) Vgl. R. Seeliger, Gasentladungen S. 180; A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **61**, 1 und 581, 1930; W. Rogowski, Arch. f. Elektrot. **26**, 643, 1932; W. Rogowski und W. Fucks, Arch. f. Elektrotechn. **28**, 473, 1933. — [2]) W. Schulze, ZS. f. Phys. **78**, 92, 1932.

Damit erhalten wir für die Diffusionsströme S die Ausdrücke:

$$\left.\begin{aligned} S_+ &= 2R\pi L D_+ \frac{n_+}{l}; \\ S_- &= 2R\pi L D_- \frac{n_-}{l}; \end{aligned}\right\} \quad D_+ \text{ und } D_- \text{ Diffusionskoeffizienten.} \qquad (5)$$

Es wird sich zeigen, daß ambipolare Diffusion in unserer Darstellungsweise nicht merklich in Frage kommt, so daß die Ströme unabhängig voneinander berechnet werden können.

5. Der Diffusionsbereich l.

Das ringförmige Randgebiet, in dem wir uns den Diffusionsvorgang lokalisiert denken, wird bei jeder Größe der Kathodenbedeckung eine etwas andere radiale Ausdehnung l haben. Wir können l jeweils als einen gewissen Bruchteil ζ vom Radius R des Entladungsquerschnitts auffassen ($l = \zeta R$), wobei aber ζ nicht als unabhängig von R angesehen werden kann. Im Fall des minimalen Querschnitts ($R_{\min}^2 \pi$) möge dieser Bruchteil $\varkappa$ sein:

$$l = \varkappa R_{\min}.$$

Da es uns in der Hauptsache auf diesen letzteren Querschnitt ankommt, wollen wir stets mit dem Wert $\varkappa R_{\min}$ für den Diffusionsbereich rechnen. Der Vorgang der Zusammenschnürung des Querschnitts verläuft bis zum Abreißen durchaus stetig. Wir können daher annehmen, daß der gewählte Ansatz mit der gleichen Konstanten $\varkappa$ auch noch in einer gewissen Umgebung vom Abreißquerschnitt für unsere erste Näherung genügend genau gilt. $\varkappa$ kann nur kleiner als 1 oder höchstens gleich 1 sein. Wir gehen sicher nicht fehl, wenn wir als äußerste untere Grenze $^1/_{100}$ oder gar $^1/_{1000}$ ansehen. Eine genaue Kenntnis von $\varkappa$ würde eine strenge Rechnung voraussetzen. Es wird sich aber zeigen, daß es für die Aussagen dieser Arbeit genügt, eine untere Grenze für die Konstante $\varkappa$ zu kennen.

6. Die räumlich und zeitlich mittleren Trägerdichten n_+ und n_-.

Um die Größen n_+ und n_- zu berechnen, greifen wir auf die wohlbekannten Zeitdiagramme der Trägerzahlen N_+ und N_- während der Dauer τ eines Ionisierungsspiels zurück.

Die Zahl der Elektronen beträgt $N e^{\alpha x}$, wenn x der Abstand von der Kathode ist, ihr Maximum ist $N e^{\alpha L}$ und ihr zeitlicher Verlauf $N e^{\alpha v_- t}$, wenn v_- die mittlere gerichtete Geschwindigkeit und t die Zeit bedeuten. Die Entwicklungsdauer der Elektronenlawine sei τ_-; somit ist

$$N e^{\alpha L} = N e^{\alpha v_- \tau_-}$$

die Ordinate zur Zeit τ_-.

Zur Zeit $t = \tau_-$ trifft die Elektronenlawine die Anode. Wir erhalten somit ein N_--t-Diagramm, wie es schematisch Fig. 4 zeigt.

Die mittlere auf die Zeit τ_- bezogene Trägerzahl N_{m-} ergibt sich damit zu

$$N_{m-} = \frac{N}{\tau_-} \int_0^{\tau} e^{\alpha v_- t} \, \mathrm{d}t = \frac{N\,(e^{\alpha L} - 1)}{\alpha L}. \tag{6}$$

Schließlich erhalten wir die mittlere räumlich-zeitliche Elektronendichte während der Entwicklungsdauer τ_- der Elektronenlawine zu

$$n_- = \frac{N\,(e^{\alpha L} - 1)}{\alpha L \cdot R^2 \pi L}; \quad \text{wo } N = \frac{i_{K-} R^2 \pi \tau}{e} \text{ (s. Gleichung (2))}. \tag{7}$$

Die Zahl der erzeugten Ionen beträgt $N\,(e^{\alpha L} - 1)$. Wenn wir die verhältnismäßig wenigen Ionen, die während der Zeit τ_- bereits zur Kathode gelangt sind, vernachlässigen, so ist $N\,(e^{\alpha L} - 1)$ auch die Zahl der

Fig. 4.

Fig. 5.

Ionen zur Zeit $t = \tau_-$. Die Abwanderung der Ionen zur Kathode schließt mit der Beendigung des Ionisierungsspiels ab. Die Zahl der Ionen ist somit Null zur Zeit $t = \tau$. Während der Zeit $t = 0$ bis $t = \tau$ werden zunächst nur ganz wenige und erst gegen Schluß des Ionisierungsspiels der größte Teil der Ionen an der Kathode abgeführt. Wir kommen somit zu einem Zeitdiagramm für die positiven Träger wie in Fig. 5 schematisch gezeichnet. Die Trägerzahl zur Zeit t ist — mit $\tau_- \ll \tau$ — zu setzen:

$$N_+ = N\,[e^{\alpha L} - e^{\alpha v_+ \tau}], \tag{8}$$

wo v_+ die gerichtete Geschwindigkeit der Ionen im Feld ist.

In allererster Näherung könnten wir die Ionenzahl $N\,(e^{\alpha L} - 1)$ als während der ganzen Zeit τ konstant ansehen und somit als räumlich zeitlich mittleren Wert für die Ionendichte (bezogen auf die Zeit τ)

$$n_+ = \frac{N\,(e^{\alpha L} - 1)}{R^2 \pi L} \tag{9a}$$

annehmen. Die genauere Rechnung ergibt als besseren Wert

$$n_+ = \frac{N\,[e^{\alpha L}(\alpha L - 1) + 1]}{R^2 \pi L \cdot \alpha L}. \tag{9b}$$

Ist 1 neben αL vernachlässigbar klein, so gehen (9a) und (9b) in den gleichen Wert über.

7. *Die Zahl z_D.*

Von den im Entladungskanal erzeugten Elektronen strömen während der Zeit τ_- eine Anzahl $S_-\tau_-$ (vgl. Gleichung 5) aus der Entladungsbahn (siehe Fig. 1) ab. Nach den angenommenen Voraussetzungen ist mit einem zeitlich linearen Abströmen in der Zeit τ_- zu rechnen (siehe Fig. 6). Somit werden von diesen Elektronen innerhalb des Entladungskanals nur noch $S_-\tau_-/2$ Ionen erzeugt. Aus dem Ionisierungsspiel scheidet also zunächst die gleiche Ionenzahl $S_-\tau_-/2$ aus. Weiterhin scheidet aus die Zahl der aus der im Entladungskanal erzeugten Ionensammlung abdiffundierenden Ionen selber. Letztere beträgt $S_+\tau$, wenn wir τ_- gegen τ vernachlässigen. Somit ist $N z_D$ [Gleichung (3) und (5)]

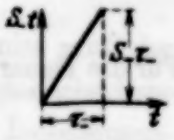


Fig. 6.

$$N z_D = \frac{S_-\tau_-}{2} + S_+\tau. \tag{10}$$

Mit Gleichung (7) und (9a) erhalten wir für z_D

$$z_D = (e^{\alpha L} - 1) \cdot \frac{1}{R \cdot \varkappa R_{\min}} \cdot \frac{1}{\alpha L} [D_-\tau_- + 2 D_+ \tau \alpha L]. \tag{11}$$

Mit den bekannten Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} \tau_- &= \frac{k_+}{k_-}\tau, \\ D_- &= \frac{\lambda_- v_-}{\lambda_+ v_+} D_+ = \frac{\lambda_- k_-}{\lambda_+ k_+} D_+ \\ \lambda_- &= 4\lambda_+ \text{ [1]}; \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

(k_+ und k_- die Ionen- bzw. Elektronenbeweglichkeit, λ die freien Weglängen, v die Geschwindigkeiten) ergibt sich mit 9b:

$$z_D = (e^{\alpha L} - 1) \cdot \frac{2}{R} \cdot \frac{1}{\alpha L} \cdot \frac{D_+\tau}{\varkappa R_{\min}} \left[2 + \frac{e^{\alpha L}(\alpha L - 1) + 1}{e^{\alpha L} - 1}\right]; \tag{13a}$$

einfacher erhält man mit 9a:

$$z_D = (e^{\alpha L} - 1) \frac{2}{R \varkappa R_{\min}} \left[\frac{2}{\alpha L} + 1\right] D_+\tau. \tag{13b}$$

---

[1]) Vgl. J. v. Engel u. M. Steenbeck, Gasentladungen S. 171.

8. *Gleichgewichtsbedingung mit Diffusion allein. Die Dauer τ des Ionisierungsspiels.*

Unter Berücksichtigung der Diffusion allein ergibt sich mit Gleichung (13) und (4) die neue Gleichgewichtsbedingung zu:

$$\mu = \frac{1}{1 - \frac{2}{R \varkappa R_{\min}} \left[\frac{2}{\alpha L} + 1\right] D_+ \tau}. \tag{14}$$

Für die Dauer τ eines Ionisierungsspiels setzen wir

$$\tau = \frac{L}{v_+} \qquad \begin{matrix}(L \text{ Feldbereich, } v_+ \text{ mittlere} \\ \text{gerichtete Ionengeschwindigkeit})\end{matrix} \tag{15}$$

oder mit

$$v_+ = k_+ \sqrt{\mathfrak{E}} \tag{16}$$

und unter der Voraussetzung stufenförmiger Feldverzerrung

$$\tau = \frac{L^{3/2}}{k_+ U^{1/2}}. \tag{17}$$

Damit erhält die Gleichgewichtsbedingung die Form

$$\mu = \frac{1}{1 - \frac{2}{R} \frac{1}{\varkappa R_{\min}} \left[\frac{2}{\alpha L} + 1\right] D_+ \frac{L^{3/2}}{k_+ U^{1/2}}}. \tag{18}$$

Ist der zweite Ausdruck im Nenner klein, so schreibt man (18)

$$\mu = 1 + \frac{2}{R} \frac{1}{\varkappa R_{\min}} \left(\frac{2}{\alpha L} - 1\right) D_+ \frac{L^{3/2}}{k_+ U^{1/2}}. \tag{19a}$$

Man übersieht sofort die Grenzfälle: Ist der Radius R des Entladungszylinders beliebig groß, haben wir also das ideal ebene Problem, so führt die Gleichung auf die bekannte einfache Gleichgewichtsbedingung zurück. Das gleiche gilt, wenn der Diffusionskoeffizient Null ist, sowie auch für verschwindende Dauer des Ionisierungsspiels. Weicht die Entladung dagegen vom ideal ebenen Fall ab, so wächst μ über 1 hinaus an.

Das Glied $2/\alpha L$ in der eckigen Klammer der Gleichgewichtsbedingung ist maßgeblich für den Einfluß der Elektronendiffusion, das Glied 1 für den der Ionendiffusion.

Für größere αL reduziert sich die Gleichung (18) auf den Ausdruck:

$$\mu = \frac{1}{1 - \frac{2}{R} \frac{1}{\varkappa R_{\min}} D_+ \frac{L^{3/2}}{k_+ U^{1/2}}}. \tag{19b}$$

Lediglich die Diffusion der Ionen kommt noch in Betracht. Mit (18a) heißt die Gleichgewichtsbedingung für beliebige αL:

$$\mu = \frac{1}{1 - \frac{2}{R}\frac{1}{\varkappa R_{\min}} D_+ \frac{L^{3/2}}{k_+ U^{1/2}} \cdot \frac{1}{\alpha L}\left[2 + \frac{e^{\alpha L}(\alpha L - 1) + 1}{e^{\alpha L} - 1}\right]}. \tag{20}$$

9. Abreißen der Entladung.

Mit ansteigendem Verhältnis des Umfangs zum Querschnitt muß der Ionisierungsanstieg immer mehr über 1 hinauswachsen. Für eine gegebene Spannung, gegebenen Feldbereich (der aus dem Gebirge des Ionisierungsanstiegs[1]) gefunden wird), liefern die Gleichungen (18), (19) und (20) die mittlere Erhöhung des Ionisierungsanstiegs über 1 hinaus. Diese Erhöhung findet eine Grenze, wenn das Maximum des Ionisierungsanstiegs bei der gegebenen Spannung erreicht ist. Dadurch ist der minimale Querschnitt gekennzeichnet, bei dem die Entladung noch möglich ist. Bei weiterer Verringerung des Stromes reißt sie ab. Damit ergibt sich für den Radius $R_{\min}$ der minimalen Kathodenbedeckung, beispielsweise mit Gleichung (18),

$$R_{\min} = \sqrt{\frac{2\mu_{\max}}{\mu_{\max} - 1}\left(\frac{2}{\alpha L} + 1\right) D_+ \frac{L^{3/2}}{k_+ U^{1/2}} \cdot \frac{1}{\varkappa}}. \tag{21}$$

10. Berechnung der Zahl z_Q für die Querkraft.

Ohne Querkraft und Diffusion würde die Kathodenfläche $F = R^2\pi$ in einem Ionisierungsspiel von $N(e^{\alpha L} - 1)$ Ionen getroffen werden. Die Querkraft vermindert diese für das Fortbestehen der Entladung maßgebliche Ionenzahl nach Gleichung (3) und (4a) um den Betrag $N z_Q$.

Die Querkraft hat eine zweifache Wirkung. Auf die positiven Träger wirkt sie dekonzentrierend, die Elektronen dagegen werden von ihr in die Entladungsbahn hineingetrieben.

Es zeigt sich, daß in unserer Betrachtungsweise die letztere Wirkung in erster Näherung unberücksichtigt bleiben kann. Für die Berechnung von z_Q ist also lediglich die Zahl der durch die Querkraft während der Zeit τ aus der Entladungsbahn hinausgetriebenen Ionen zu ermitteln.

Ist $\mathfrak{E}_Q$ die räumlich und zeitlich gemittelte konstante Querfeldstärke am Rande des Entladungskanals, so entfernt sich ein am Rande befindliches Teilchen in der Zeit τ um die Strecke ΔR radial nach außen:

$$\Delta R = v_+ \tau.$$

[1]) W. Rogowski, a. a. O. (4); W. Rogowski u. W. Fucks, Arch. f. Elektrot. **28**, 473, 1933.

Mit $v_+ = k_+ \sqrt{\mathfrak{E}_Q}$ und $\tau = \frac{L^{3/2}}{k_+ U^{1/2}}$ erhalten wir dafür

$$\Delta R = \frac{L^{3/2}}{U^{1/2}} \sqrt{\mathfrak{E}_Q}. \tag{22}$$

Damit wird die Zahl $N z_Q$ der aus der Entladung in der Zeit τ ausgeschiedenen Ionen:

$$N z_Q = 2 R \pi n_+ \sqrt{\mathfrak{E}_Q} \frac{L^{3/2}}{U^{1/2}}. \tag{23}$$

11. Die Querfeldstärke $\mathfrak{E}_Q$ am Rande des Entladungskanals.

Für das Querfeld des Feldbereichs setzen wir einen am ganzen Umfang der Entladung räumlich und zeitlich konstanten Mittelwert an. Durch diese Mittelbildung heben wir, ebenso wie bei der Rechnung mit mittleren Dichten, die Auflösung der Entladung in einzelne Ionisierungsspiele in einem gewissen Grade wieder auf und tragen so den wirklichen Verhältnissen besser Rechnung.

Wir fassen zunächst die Zeitspanne τ_- ins Auge, während welcher Ionen- und Elektronenlawine gleichzeitig im Feldbereich sich entwickeln. In dieser Zeit ist angenähert gleichviel Ladung von jeder der beiden Polaritäten im Feldbereich vorhanden und die Oberflächenladungen beiderseits des Feldbereichs werden absolut genommen nicht sehr verschieden sein. Das Potential am Rande des Entladungskanals wird also, wenn auch die räumliche Anordnung der Lawinen verschieden ist, wenigstens im räumlich-zeitlichen Mittel über die ganze Oberfläche des Zylindermantels klein sein. Es genügt also, unter Vernachlässigung der Vorgänge in der Zeit τ_- lediglich die Zeitspanne zu betrachten, in dem die positive Ladung allein vorhanden ist ($\tau_- < t < \tau$).

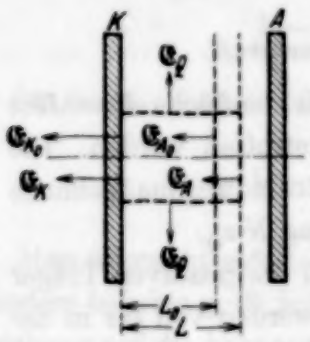


Fig. 7.

In dieser Zeit ist eine Querkraft wirksam, die die positiven Träger radial nach außen treibt. Wir errechnen sie mit Hilfe der Gleichung $\operatorname{div} \mathfrak{E} = -4\pi n_+ \varepsilon$.

In einer ideal ebenen (sehr ausgedehnten) Entladung denken wir uns eine zylindrische Hülle (Skizze Fig. 7) angeordnet. Die Querkraft ist in diesem Falle Null. Wir erhalten:

$$\mathfrak{E}_{K_0} - \mathfrak{E}_{A_0} = 4\pi n_{+0} \varepsilon L_0, \tag{24}$$

$\mathfrak{E}_{K_0}$ = Kathodenfeldstärke im ideal ebenen Fall,
$\mathfrak{E}_{A_0}$ = Feldstärke am anodischen Ende des Feldbereichs im ideal ebenen Fall,
n_{+0} = Dichte der Ionen im ideal ebenen Fall,
L_0 = Feldbereich im ideal ebenen Fall.

Diese Entladung brennt mit dem Ionisierungsanstieg $\mu = 1$.

Nun denken wir uns die Entladung außerhalb der zylindrischen Hülle erloschen. Der Rand des Entladungskanals falle mit dem Mantel der Hülle zusammen. Jetzt tritt eine Querkraft $\mathfrak{E}_Q$ auf; wegen der radialen Abwanderung der Ionen wächst der Ionisierungsanstieg, und zwar von 1 auf den (über den Querschnitt gemittelten) Wert μ, der Feldbereich wächst von L_0 auf L; $\mathfrak{E}_{K_0}$ und $\mathfrak{E}_{A_0}$ sowie auch n_{+0} nehmen andere Werte $\mathfrak{E}_K$, $\mathfrak{E}_A$ und n_+ an. Wir erhalten die Gleichung:

$$\mathfrak{E}_K - \mathfrak{E}_A + \mathfrak{E}_Q \frac{2L}{R} = 4\pi n_+ \varepsilon L. \tag{25}$$

Somit ergibt sich für $\mathfrak{E}_Q$ durch Subtraktion der Gleichung (24) von (25)

$$\mathfrak{E}_Q = \frac{2\pi\varepsilon R}{L}(n_+ L - n_{+0} L_0) + \frac{\mathfrak{E}_{K_0} - \mathfrak{E}_K}{2L/R} - \frac{\mathfrak{E}_{A_0} - \mathfrak{E}_A}{2L/R}. \tag{26}$$

Wir berücksichtigen nun, daß das Feld am anodischen Ende des Feldbereiches ($\mathfrak{E}_{A_0}$ bzw. $\mathfrak{E}_A$) infolge der Abschirmung durch die Raumladung im Feldbereich klein ist im Vergleich zur Kathodenfeldstärke $\mathfrak{E}_{K_0}$ bzw. $\mathfrak{E}_K$. Wir können also, ohne einen großen Fehler zu machen, die *Änderung* dieser Feldstärke ($\mathfrak{E}_{A_0} - \mathfrak{E}_A$) in (26) vernachlässigen.

Bei der Berechnung des Ausdrucks $\mathfrak{E}_{K_0} - \mathfrak{E}_K$ benutzen wir das experimentell sichergestellte Ergebnis, daß die Feldstärke im Feldbereich ziemlich genau linear abfällt[1]). Für das erste Glied in (26) verknüpfen wir die Gleichung (2) und (9) mit den bekannten Gleichungen[2])

$$\left.\begin{aligned} i_{K-} &= \frac{\gamma}{1+\gamma} i, \\ i &= \frac{\sqrt{2}}{2\pi} \frac{\mathfrak{k}_+ U^{3/2}}{L^{5/2}}. \end{aligned}\right\} \tag{27}$$

Damit erhält man für $\mathfrak{E}_Q$ den Ausdruck:

$$\mathfrak{E}_Q = \frac{\sqrt{2}}{1+\gamma} \frac{U}{L} \frac{R}{L} \left[\mu - \frac{1+\gamma}{\sqrt{2}} \left(\frac{L}{L_0}\left(\frac{\sqrt{2}}{1+\gamma_0} - 1\right) + 1\right)\right] \tag{28}$$

---

[1]) Vgl. R. Seeliger u. G. Mierdel, Handb. d. exper. Phys. XIII, 3, S. 307. —
[2]) Vgl. W. Rogowski, Arch. f. Elektrotechn. **26**, 643, 1932.

oder angenähert bei Luft in der Umgebung des normalen Kathodenfalls[1])

$$\mathfrak{E}_Q \approx \sqrt{2}\,\frac{U}{L}\,\frac{R}{L}\left[\mu - \left(0{,}3\,\frac{L}{L_0} + 0{,}7\right)\right]. \tag{29}$$

12. Gleichgewichtsbedingung. Abreißquerschnitt.

Mit den Gleichungen (23), (27) und (28) ergibt sich für z_Q der Wert

$$z_Q = \frac{2^{5/4}}{(1+\gamma)^{1/2}} \cdot \frac{e^{\alpha L}(\alpha L - 1) + 1}{\alpha L} \cdot \frac{L^{1/2}}{R^{1/2}} \cdot \left[\mu - \frac{1+\gamma}{\sqrt{2}}\left(\frac{L}{L_0}\left(\frac{\sqrt{2}}{1+\gamma_0} - 1\right) + 1\right)\right]^{1/2}. \tag{30}$$

Mit den Abkürzungen:

$$\left.\begin{aligned} A &= \frac{2^{5/4}\left[e^{\alpha L}(\alpha L - 1) + 1\right]\gamma}{\alpha L (1+\gamma)^{1/2}} \approx 2^{5/4}\gamma e^{\alpha L}, \\ B &= \frac{1+\gamma}{\sqrt{2}}\left[\frac{L}{L_0}\left(\frac{\sqrt{2}}{1+\gamma_0} - 1\right) + 1\right] \approx 0{,}3\,\frac{L}{L_0} + 0{,}7 \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

schreiben wir die neue Gleichgewichtsbedingung zunächst in der Form:

$$\mu = 1 + \frac{A^2}{2}\,\frac{L}{R} \pm \sqrt{-\left(1 + BA^2\,\frac{L}{R}\right) + \left(1 + \frac{A^2}{2}\,\frac{L}{R}\right)^2} \tag{32}$$

In dieser Schreibweise kann die Gleichung nicht zur Berechnung des Ionisierungsanstiegs bei *beliebigen* Feldbereichen und Querschnitten des Entladungskanals dienen, da in A außer αL auch die Oberflächenionisierung γ, und zwar als *Faktor* auftritt. Die Gleichung zeigt in dieser Form aber gut, wie im Grenzfall des ideal ebenen Problems, also wenn (L/R) gegen Null geht, der Ionisierungsanstieg den Wert 1 erhält und wie er immer mehr über 1 hinaus anstiegt, wenn der Radius abnimmt und der Feldbereich wächst.

Zur quantitativen Berechnung des Ionisierungsanstiegs bei begrenztem Brennquerschnitt schreiben wir die Bedingungsgleichung mit der Abkürzung:

$$C = \frac{2^{5/4}}{(1+\gamma)^{1/2}}\,\frac{e^{\alpha L}(\alpha L - 1) + 1}{\alpha L\,(e^{\alpha L} - 1)} \approx \frac{2^{5/4}(\alpha L - 1)}{\alpha L} \tag{33}$$

als Polynom in μ:

$$\mu^3 - \mu^2\left(B + \frac{1}{C^2\,\frac{L}{R}}\right) + \mu\,\frac{2}{C^2\,\frac{L}{R}} - \frac{1}{C^2\,\frac{L}{R}} = 0. \tag{34}$$

[1]) Auch die Näherungen (31) und (33) gelten für diese Bedingungen.

Für ein verschwindendes Verhältnis L/R, also bei der ideal ebenen unendlich ausgedehnten Entladung, reduziert sich diese Gleichung auf

$$\mu^2 - 2\mu + 1 = 0; \qquad \mu = 1 \pm \sqrt{-1+1^2} = 1. \tag{35}$$

Für alle *endlichen* Querschnitte ist somit die Gleichgewichtsbedingung (34) nur verträglich mit Werten von μ, die unter oder über 1 liegen. Erstere scheiden als physikalisch unmöglich aus. Das *Anwachsen* des Ionisierungsanstiegs über 1 hinaus infolge der Wirkung der Querkraft spiegelt sich also auch in (34) deutlich wieder.

Dieser Anstieg findet seine Grenze, wenn der zur vorgegebenen Spannung zugehörige maximale Ionisierungsstieg μ_{max} erreicht ist. Hier reißt die Entladung ab. Für den Radius des minimalen Querschnitts erhält man daher mit (34):

$$R_{min} = \mu_{max}^2 \frac{(\mu_{max} - B)}{(\mu_{max} - 1)^3} C^2 L. \tag{36}$$

Experimentell wurde die Größe des Abreißquerschnitts beim normalen Kathodenfall von Güntherschulze und Schnitger[1]) untersucht. Sie fanden für das Verhältnis $2R/L$ Werte zwischen 2 und 3 bei Drucken in der Gegend von ein bis einigen Millimetern. Diese Werte gehören zu Elektrodenabständen, die groß sind im Vergleich zum Feldbereich L, bei denen also die Abhängigkeit vom Elektrodenabstand gering wird[1]). Nach anderen Ergebnissen der genannten Arbeit muß man annehmen, daß bei einer im wesentlichen auf den Feldbereich beschränkten Entladung mit einem drei- bis viermal größeren Wert für das Verhältnis $2R/L$ gerechnet werden muß.

Nehmen wir demnach in der Umgebung des normalen Kathodenfalls in Gleichung (36) für Luft von 1 mm Druck etwa einen Wert von $\mu_{max} = 2$ und ein Verhältnis $2R/L = 8$ an, so gehört zu diesen Daten ein Verhältnis L/L_0 der Feldbereiche, die zu $\mu = \mu_{max} = 2$ bzw. $\mu = 1$ gehören, von etwa 2,4. Ein Blick auf das Gebirge des Ionisierungsanstiegs zeigt, daß man in der Tat mit einem Verhältnis von etwa dieser Größe rechnen muß.

13. Gültigkeitsbereiche der Gleichgewichtsbedingungen.

Wir suchen bei einem Druck $p_0 = 1$ mm das Verhältnis der Abreißquerschnitte, welche Diffusion bzw. Querkraft jede für sich ergeben würden. Wir gehen dabei aus von den Gleichungen (21) und (36).

---

[1]) A. Güntherschulze u. H. Schnitger, ZS. f. Phys. 77, 333, 1932.

Man übersieht leicht, daß bei unseren Voraussetzungen folgende einfache Beziehungen gelten:

$$\left.\begin{aligned} L_0 &= \frac{k_0}{p}, \quad k_0, \mathrm{k}_1 \text{ usf. Konstante,} \\ L &= \frac{k_1}{p}, \\ \alpha &= p f\left(\frac{\mathfrak{E}}{p}\right) = p f\left(\frac{U}{k_1}\right) = k_2 p, \\ \alpha L &= k_1 f\left(\frac{U}{k_1}\right) = k_1 k_2, \\ k_+ &= \frac{k_4}{\sqrt{p}}, \quad k_4 = \sqrt{\frac{\pi}{2}\varepsilon\frac{k_3}{m_i}}, \quad k_3 = \lambda_i p, \\ & m_i \text{ die Ionenmasse, } \lambda_i \text{ die freie Weglänge.} \\ \gamma &= \varphi\left(\frac{\mathfrak{E}}{p}\right) = \varphi\left(\frac{U}{k_1}\right), \\ D_+ &= \frac{k_5}{p}. \end{aligned}\right\} \tag{37}$$

Damit ergibt sich bei dem angenommenen Druck in der Umgebung des normalen Kathodenfalls ein Verhältnis der beiden unabhängig voneinander gerechneten Abreißradien $R_{\min Q}$ und $R_{\min D}$ von einigen Tausend, wenn wir für $\varkappa$ den Wert $^1/_{10}$ oder $^1/_{100}$ annehmen.

Wir können schließen:

Bei einem Druck von 1 mm *kann die Diffusion neben der Querkraft vernachlässigt werden.*

Damit erhält die Zahlenrechnung im vorigen Abschnitt, bei der das Experiment mit der Theorie lediglich unter Berücksichtigung der Querkraft verglichen wurde, seine Grundlage.

14. Die minimale Stromstärke.

Für die minimale Stromstärke bei einem Druck von 1 mm Hg erhalten wir damit

$$J_{\min} = i R_{\min}^2 \pi \qquad (i \text{ die Stromdichte});$$

also mit (27) und (30):

$$J_{\min} = \mu_{\max}^4 \frac{(\mu_{\max} - B)^2}{(\mu_{\max} - 1)^4} C^4 \frac{\sqrt{2}}{2\pi} \frac{k_+ U^{3/2}}{L^{1/2}} \tag{38}$$

Bei Luft von 1 mm Druck kommen wir damit in der Umgebung des normalen Kathodenfalls zu Stromstärken von einigen Zehnteln bis 1 mA, also zu Werten, die mit den von Güntherschulze und Schnitger gemessenen unter Berücksichtigung der etwas andersartigen Entladungsform durchaus übereinstimmen.

15. Die Abhängigkeit des minimalen Querschnitts und der minimalen Stromstärke vom Druck.

Die Gleichungen (21), (36) und (38) ergeben zusammen mit (37) die Abhängigkeit von $R_{\min}$ und $J_{\min}$ vom Druck. Man erhält:

$$R_{\min Q} = \frac{(\mu_{\max} - B)}{(\mu_{\max} - 1)^2} \mu_{\max}^2 C^2 \frac{k_1}{p}, \tag{39}$$

$$R_{\min D} = \sqrt{\frac{2\mu_{\max}}{\mu_{\max} - 1}\left(\frac{2}{\alpha L} + 1\right)\frac{k_5 k_1^{3/2}}{k_4 U^{1/2}} \cdot \frac{1}{\varkappa} \cdot \frac{1}{p}},$$

$$J_{\min} = \mu_{\max}^4 \frac{(\mu_{\max} - B)^2}{(\mu_{\max} - 1)^4} C^4 \frac{\sqrt{2}}{2\pi} \frac{k_4}{k_1^{1/2}} U^{3/2}. \tag{40}$$

Wir erhalten als Ergebnis:

1. In die unter Berücksichtigung der Querkraft oder der Diffusion allein gerechneten Radien der Abreißquerschnitte ($R_{\min Q}$ bzw. $R_{\min D}$) geht der Druck in gleicher Weise ein. Das Verhältnis $\frac{R_{\min Q}}{R_{\min D}}$ enthält also den Druck nicht mehr. Daher gilt das Ergebnis von Abschnitt 13 für *jeden* Druck: *Die Diffusion kann allgemein neben der Querkraft vernachlässigt werden.*

2. Der Radius des minimalen Querschnitts einer Glimmentladung ist dem Druck umgekehrt proportional. Für den Abreißquerschnitt gelten jedenfalls in erster Näherung die Ähnlichkeitsgesetze.

3. Die Stromstärke des minimalen Querschnitts ist in erster Näherung vom Druck unabhängig.

Diese Ergebnisse der Theorie werden durch die Messungen von Güntherschulze und Schnitger bestätigt. Das Experiment liefert die Gültigkeit des Ähnlichkeitsgesetzes und bei fast allen Gasen eine fast vollständige Unabhängigkeit der Stromstärke vom Druck.

Zusammenfassung.

1. Es werden Gleichgewichtsbedingungen für stationär brennende Gasentladungen aufgestellt unter Berücksichtigung der seitlichen Trägerabwanderung aus der Entladungsbahn infolge der Trägerdiffusion und der Wirkung der elektrischen Querkraft.

2. Die minimalen Querschnitte und die minimale Stromstärke der Entladung werden zur gegebenen Brennspannung angenähert berechnet.

3. Es ergibt sich, daß bei allen Drucken die Wirkung der Diffusion neben der der Querkraft vernachlässigt werden kann.

4. Die Theorie liefert einen Zusammenhang zwischen Querschnitt und Druck sowie zwischen Stromstärke und Druck.

5. Für den Abreißquerschnitt stellt sich dabei die Gültigkeit des Ähnlichkeitsgesetzes heraus, während sich für die minimale Stromstärke in erster Näherung Unabhängigkeit vom Druck ergibt.

Über die Energieverteilung eines Flächengitters, dessen Atome einen Elektronen-Bahnimpuls besitzen.

Von **H. Ludloff** und **G. Reymann** in Breslau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 27. Oktober 1933.)

An einem zweidimensionalen Modell eines festen Körpers, dessen einzelne Atome einen Elektronen-Bahnimpuls aber keinen Spin besitzen, wird gezeigt, daß der Gesamtimpuls im Mittel verschwindet und deshalb ferromagnetisch nicht in Erscheinung tritt. Außerdem wird das Eigenwertspektrum des Gitters in bezug auf die bestehenbleibenden Entartungen betrachtet und mit früheren Ergebnissen über die Nullpunktsentropie verglichen.

In der vorliegenden Arbeit soll folgendes Problem behandelt werden. Gegeben sei ein Flächengitter aus einer Anzahl von Atomen, die sich in einem festen Abstand voneinander befinden. Jedes Atom soll sich aus dem Atomrumpf und nur einem Valenzelektron zusammensetzen und als *Grundzustand* einen *P-Term* haben. Vom Spin wird der Einfachheit halber abgesehen. Da ein solches Atom einen Elektronen-Bahnimpuls besitzt, der sich unter dem Einfluß des Gitterfeldes in verschiedene Richtungen einstellen kann, so entsteht zunächst die Frage, welches resultierende Bahnmoment dem gesamten Gitter in seinen einzelnen Zuständen zukommt und welches die Energieverteilung dieser Zustände ist.

In den grundlegenden Arbeiten über Ferromagnetismus von Heisenberg[1]) und Bloch[2]) ist bekanntlich von der Annahme ausgegangen worden, daß die Atome lediglich einen Spin, aber keinen Bahnimpuls besitzen, sich also in *s*-Zuständen befinden. Die Heisenbergsche Annahme läßt sich dadurch rechtfertigen, daß das resultierende Bahnmoment zum Einstein-de Haas-Effekt im allgemeinen keinen Beitrag liefert, was sich in dem normalen Wert des Landéschen Faktors $g = 2$ äußert. An unserm Modell soll nun gezeigt werden, wie dieses Resultat zustande kommt und damit die Außerachtlassung des Bahnimpulses auch eine theoretische Rechtfertigung erfährt. Die Notwendigkeit, überhaupt einen Bahnimpuls in Rechnung zu ziehen, ergibt sich bekanntlich aus spektroskopischen Daten, nach welchen die Atome die Ferromagnetika Fe, Co, Ni sogar noch höhere Terme, nämlich *D*- bzw. *F*-Terme als Grundzustände besitzen.

Da die Energiezustände der einzelnen Atome entartet sind, soll weiterhin untersucht werden, inwieweit diese Entartungen auch in dem Eigenwertspektrum des Gitters erhalten bleiben; denn es ist wegen der Symmetrien

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **49**, 619, 1928. — [2]) F. Bloch, ebenda **61**, 206, 1929.

der Gitterkräfte von vornherein keineswegs selbstverständlich, daß dieselben restlos aufgespalten werden. Insbesondere ist dabei der unterste Energieterm von Interesse, weil das statistische Gewicht desselben für die Entropie am absoluten Nullpunkt bestimmend ist.

Für eine lineare Atomkette ist diese Frage bereits von H. Ludloff ausführlich behandelt worden[1]). Allerdings wurde dabei das allgemeine Resultat nur aus einigen Spezialfällen extrapoliert. Da nun die allgemeine Ableitung desselben für unsere weitere Rechnung einen gewissen Wert besitzt, soll sie an dieser Stelle kurz nachgeholt werden. Es sei N die Zahl der Atome der Kette. Im Grundzustand besitze jedes einen Bahnimpuls mit zweifacher Einstellungsmöglichkeit (Richtungsentartung) in Richtung der Kette. Jeder beliebige Gesamtzustand sei charakterisiert durch eine Zahl r, welche angibt, wieviel Impulse in einer Richtung vorhanden sind. Dann wird die gesuchte Eigenwertverteilung durch ein Säkulargleichungssystem gegeben, das nach den einzelnen Werten von r in Teilsysteme mit je $\binom{N}{r}$ Gleichungen zerfällt.

Der Fall $r = 1$ ist bereits gelöst[2]). Für $r \geqq 2$ besteht das System aus verschiedenen Gruppen von Gleichungen, die sich aber alle zusammengefaßt in der einen Formel schreiben lassen

$$-\varepsilon \cdot a(f_1 \ldots f_r) + a(f_1 + 1, f_2, \ldots f_r) + a(f_1 - 1, f_2, \ldots f_r) + \cdots + a(f_1, f_2 \ldots f_r + 1) + a(f_1, f_2 \ldots f_r - 1) = 0, \quad (1)$$

oder

$$-\varepsilon \cdot a(f_1 \ldots f_r) + \sum_{f_1' \ldots f_r'} a(f_1' \ldots f_r') = 0,$$

wenn man die Nebenbedingung stellt, daß unter den „zugeordneten" Unbekannten $a(f_1' \ldots f_r')$ diejenigen verschwinden, bei denen unter den Argumenten $f_1' \ldots f_r'$ zwei oder mehrere gleich sind. Zum Zwecke eindeutiger Numerierung gelte immer: $f_1 < f_2 < \ldots < f_r$. System (1) einschließlich der Nebenbedingung wird erfüllt durch den Ansatz

$$a(f_1 \ldots f_r) = \begin{vmatrix} e^{i f_1 t_1} & e^{i f_1 t_2} & \ldots & e^{i f_1 t_r} \\ \vdots & & & \\ e^{i f_r t_1} & e^{i f_r t_2} & \ldots & e^{i f_r t_r} \end{vmatrix} \quad (2)$$

und dieser führt auf die Eigenwerte

$$\varepsilon = 2 \sum_{k=1}^{r} \cos t_k .$$

[1]) H. Ludloff, ZS. f. Phys. **68**, 460, 1931. — [2]) l. c. S. 473.

Die Zahlen $t_1\, t_2 \ldots t_r$ bestimmen sich aus der Periodizität der Kette. Diese erfordert

$$a\,(f_1\, f_2 \cdots f_r) = a\,(f_2\, f_3 \cdots f_1 + N) \qquad \text{(weil } f_1 + N > f_r \text{ ist)}$$

oder

$$\begin{vmatrix} e^{i f_1 t_1} & & \\ & \cdot & \\ & & \cdot \\ & & e^{i f_r t_r} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} e^{i f_2 t_1} & \cdots & e^{i f_2 t_r} \\ & & \\ e^{i f_r t_1} & & e^{i f_r t_r} \\ e^{i (f_1 + N) t_1} & \cdots & e^{i (f_1 + N) t_r} \end{vmatrix}.$$

Nun kann man durch $r - 1$ Inversionen die letzte Zeile an die erste Stelle bringen

$$= (-1)^{r-1} \begin{vmatrix} e^{i (f_1 + N) t_1} & & \\ e^{i f_2 t_1} & & \\ & \cdot & \\ & & \cdot \\ & & e^{i f_r t_r} \end{vmatrix}.$$

Indem man nun die Summanden mit gleicher funktionaler Abhängigkeit gleichsetzt, erhält man z. B.

$$e^{i (f_1 t_1 + f_2 t_2 + \cdots + f_r t_r)} = (-1)^{r-1}\, e^{i [(f_1 + N) t_1 + f_2 t_2 + \cdots + f_r t_r]}$$

oder

$$e^{i N t_1} = (-1)^{r-1},$$

entsprechend

$$e^{i N t_2} = (-1)^{r-1},$$

$$e^{i N t_r} = (-1)^{r-1}.$$

Für *ungerade* r sind die

$$e^{i N t_k} = 1,$$

also

$$N \cdot t_k = 0,\ 2\pi,\ \ldots \quad = 2\pi g_k,$$

$$t_k = \frac{2\pi}{N} g_k \qquad (g_k = 0 \ldots N - 1),$$

für *gerade* r

$$e^{i N t_k} = -1,$$

also

$$N \cdot t_k = \pi,\ 3\pi,\ \ldots \quad = \pi\,(2 g_k + 1),$$

$$t_k = \frac{\pi}{N}\,(2 g_k + 1) \quad (g_k = 0 \ldots N - 1).$$

Mithin erhalten wir die Eigenwerte für beliebige N und

r ungerade

$$\varepsilon = 2\sum_{k=1}^{r} \cos\frac{2\pi}{N} g_k,$$

r gerade $\qquad (g_k = 0, 1, \ldots N-1).$

$$\varepsilon = 2\sum_{k=1}^{r} \cos\frac{\pi}{N}(2g_k+1)\,^{1})$$

Die Auswahl unter den Quantenzahlen g_k ergibt sich sehr einfach. Sind unter ihnen zwei oder mehrere gleich, so verschwinden die zugehörigen Unbekannten $a(f_1 \ldots f_r)$ identisch. Diese Lösungen sind trivial und daher auszuschließen. Ferner liefert eine bestimmte Anordnung $g_1 g_2 \ldots g_r$ bis auf das Vorzeichen diesselbe Lösung wie eine beliebige Permutation derselben. Wir erhalten also sämtliche voneinander verschiedenen Lösungen durch die Festsetzung: $g_1 < g_2 < \ldots < g_r$. Damit ist die gesuchte Anzahl der Eigenwerte, nämlich $\binom{N}{r}$ gefunden.

Diese Ergebnisse sollen nun auf ein zweidimensionales Modell erweitert werden. Um auch hier wieder den einfachsten Fall herauszugreifen, wählen wir dafür ein quadratisches Flächengitter mit N^2 Gitterpunkten, welche (zunächst einmal) mit einfachen Indizes bezeichnet seien:

$$\begin{array}{c} 1 \ldots N \\ N+1 \ldots 2N \\ \vdots \\ \ldots\ldots\ldots N^2. \end{array}$$

Genau wie bei der Kette sitze in jedem Gitterpunkt ein Atom, welches aus einem axial- oder kugelsymmetrischen Rumpf und nur einem Valenzelektron bestehe. Der Grundzustand sei ein P-Term. Ein solcher ist dreifach entartet und die zugehörigen Eigenfunktionen lauten [in Polarkoordinaten,

---

[1]) Für *ungerade* N kann man die einzelnen Summanden durch die Umnumerierung $g_k = g_k' + \frac{N-1}{2}$ auf die Form bringen

$$\cos\frac{\pi}{N}(2g_k+1) = \cos\frac{\pi}{N}(2g_k'+N) = \cos\left(\frac{2\pi}{N}g_k'+\pi\right) = -\cos\frac{2\pi}{N}g_k',$$

also

$$\varepsilon = -2\sum_{k}^{1\ldots r} \cos\frac{2\pi}{N} g_k' \qquad g_1' < \ldots < g_r'$$

und erhält so eine Übereinstimmung mit den früheren Angaben von H. Ludloff, l. c. S. 475, Formel (16).

der Normierungsfaktor sei in $f(r)$ enthalten]: $\psi_1 = f(r) \sin\vartheta \cos\varphi$, $\psi_2 = f(r) \sin\vartheta \sin\varphi$, $\psi_3 = f(r) \cos\vartheta$. Diese gelten aber nur für ein Atom, welches keinerlei äußeren Einflüssen unterliegt. Wird ein solches P-Atom in ein äußeres Feld gebracht, so kann der Entartungszustand je nach der Symmetrie desselben ganz oder teilweise aufgehoben werden, wie H. Bethe in einer ausführlichen Arbeit gezeigt hat[1]). Dieser Fall liegt bei uns vor, denn das einzelne Atom unterliegt ja den Kräften des Gitterfeldes, welche in unserm Modell holoedrisch-tetragonale Symmetrie besitzen. Eine solche Symmetrie spaltet aber den P-Term in einen einfachen und einen entarteten Term auf, und zu dem letzteren gehören die beiden Eigenfunktionen ψ_1 und ψ_2 oder eine beliebige Linearkombination derselben[2]). In ψ_1 und ψ_2 bedeutet φ das Azimut um die tetragonale Hauptachse, das ist in unserm Fall die Achse senkrecht zur Fläche des Gitters. Daß diese Funktionen der Gittersymmetrie angepaßt sind, ersieht man daraus, daß sie bei einer Symmetrieoperation des Gitters bis auf das Vorzeichen ineinander übergehen.

Die Schrödinger-Gleichung unseres Flächengitters mit N^2-Kernen ($\lambda = 1 \ldots N^2$) und ebensoviel Elektronen ($l = 1 \ldots N^2$) lautet, wenn wir von vornherein die Kerne als in den Gitterpunkten fixiert betrachten[3]):

$$\left\{\sum_{l=1}^{N^2} \Delta_l + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(W - U)\right\} \Psi = 0.$$

Darin ist $U = U_0 + V$, und zwar

$$U_0 = -\sum_l \frac{e^2}{r_{l\lambda}} \qquad (\lambda = l)$$

$$V = -\sum_l \frac{e^2}{r_{l,\lambda+1}} - \sum_l \frac{e^2}{r_{l,\lambda-1}} - \sum_l \frac{e^2}{r_{l,\lambda+N}} - \sum_l \frac{e^2}{r_{l,\lambda-N}} + \sum_l \frac{e^2}{r_{l,l+1}} + \sum \frac{e^2}{r_{l,l+N}}.$$

U_0 ist das Selbstpotential der einzelnen Atome, während V das Potential eines jeden Elektrons in bezug auf die vier benachbarten Kerne sowie auf die Elektronennachbarn in senkrechter und wagerechter Richtung bedeutet. Die gegenseitige potentielle Energie benachbarter Kerne ist gleich $\frac{2N^2e^2}{R}$ (R die Gitterkonstante) und sei als konstante Größe in die Gesamtenergie W miteinbegriffen.

Als Randbedingung unseres Problems wählen wir der Einfachheit halber wieder die periodische, und zwar sollen sich die Eigenfunktionen Ψ in den beiden Dimensionen des Gitters periodisch wiederholen.

---

[1]) H. Bethe, Ann. d. Phys. **3**, 133, 1929. — [2]) H. Bethe, l. c. S. 160. — [3]) Vgl. H. Ludloff, l. c. S. 465.

Die Lösung unserer Differentialgleichung erfolgt mit Hilfe der Störungsrechnung von Schrödinger. Sieht man zunächst von der wechselseitigen potentiellen Energie V ab, so zerfällt die Gleichung durch den Produktansatz $\Psi = \prod_l \psi_l$ in N^2 Teilprobleme, die wir als gelöst voraussetzen. Der Eigenwert einer solchen Teilgleichung sei ε_0 und, wie bereits ausgeführt wurde, zweifach entartet, die zugehörigen Eigenfunktionen

$$\psi_l^{(1)} = f(r_{l\lambda}) \sin \vartheta_l \cos \varphi_l \text{ und } \psi_l^{(2)} = f(r_{l\lambda}) \sin \vartheta_l \cdot \sin \varphi_l .$$

Für das Gesamtproblem ergibt sich daraus als Eigenwert nullter Näherung $E_0 = N^2 \varepsilon_0$ mit dem Entartungsgrad 2^{N^2}. Zur Bildung der Produkteigenfunktionen $\Psi = \prod_l \psi_l$ hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die ψ_l nicht in obiger Form, sondern in den Linearkombinationen

$$\psi_l^+ = \psi_l^{(1)} + i \cdot \psi_l^{(2)} = f(r_{l\lambda}) \sin \vartheta_l \, e^{+i\varphi_l},$$

$$\psi_l^- = \psi_l^{(1)} - i \cdot \psi_l^{(2)} = f(r_{l\lambda}) \sin \vartheta_l \, e^{-i\varphi_l}$$

zu benutzen. In $\Psi = \Pi \psi_l$ kann also jedes Glied ψ_l den Faktor $e^{+i\varphi_l}$ oder $e^{-i\varphi_l}$ besitzen, die Zahl der Möglichkeiten dafür ist gleichfalls 2^{N^2}. Orthogonalität und Normierung der Produkteigenfunktion folgen unmittelbar aus der gleichen Eigenschaft der Teileigenfunktionen.

Berücksichtigt man nun die Wechselwirkung benachbarter Gitteratome als kleine Störung, so wird man auf ein Säkulargleichungssystem vom Grade 2^{N^2} geführt. Die Unbekannten desselben sind die Koeffizienten einer orthogonalen Transformation der angeführten Produkteigenfunktionen, während die Eigenwerte die gesuchte Aufspaltung des entarteten Gitterterms E_0 angeben. Als Koeffizienten der Unbekannten ergeben sich die Größen $\varepsilon_{ik} - \varepsilon \delta_{ik}$, worin

$$\varepsilon_{ik} = \int \overline{\Psi}_i V \Psi_k \, d\tau$$

das Matrixelement der Störungsfunktion und ε den jeweiligen Eigenwert bedeutet. Die Indizes i und k laufen von 1 bis 2^{N^2} entsprechend der Zahl der Möglichkeiten für die Produkteigenfunktionen.

Die Matrixelemente ε_{ik} setzen sich analog den sechs Summen von V aus ebensoviel Gliedern zusammen. Ihre Berechnung erfolgt ganz ähnlich wie bei der Kette[1]) und ergibt:

Für $i = k$ sind sämtliche ε_{ii} untereinander gleich.

Für $i \neq k$ verschwinden die ε_{ik} immer bis auf den Fall, daß in Ψ_i und Ψ_k genau zwei benachbarte Teileigenfunktionen verschieden sind. Hierfür gibt es zwei Möglichkeiten:

[1]) H. Ludloff, l. c. S. 470 bis 472.

a) Diese beiden sind in Ψ_i: $e^{-i\varphi_l} \cdot e^{+i\varphi_{l+1}}$, in Ψ_k: $e^{+i\varphi_l} \cdot e^{-i\varphi_{l+1}}$, d. h. beim Übergang von Ψ_i nach Ψ_k wechselt ein $e^{+i\varphi}$ mit einem benachbarten $e^{-i\varphi}$ den Platz. Dann ist

$$\varepsilon_{ik}^{(a)} = e^2 \int f^2(r_{l\lambda}) f^2(r_{l+1,\lambda+1}) \sin^2\vartheta_l \cdot \sin^2\vartheta_{l+1} \frac{e^{2i(\varphi_l - \varphi_{l+1})}}{r_{l,l+1}} \mathrm{d}\tau_l \, \mathrm{d}\tau_{l+1}.$$

(Die Integrale über alle übrigen Variablen sind wegen der Normierung sämtlich gleich 1.)

b) Diese beiden sind in Ψ_i: $e^{-i\varphi_l} \cdot e^{-i\varphi_{l+1}}$, in Ψ_k: $e^{+i\varphi_l} \cdot e^{+i\varphi_{l+1}}$, d. h. zwei benachbarte $e^{-i\varphi}$ gehen in $e^{+i\varphi}$ über (oder umgekehrt). Dann lautet

$$\varepsilon_{ik}^{(b)} = e^2 \int f^2(r_{l\lambda}) f^2(r_{l+1,\lambda+1}) \sin^2\vartheta_l \cdot \sin^2\vartheta_{l+1} \frac{e^{\pm 2i(\varphi_l + \varphi_{l+1})}}{r_{l,l+1}} \mathrm{d}\tau_l \, \mathrm{d}\tau_{l+1}.$$

In beiden Fällen verschwinden die Imaginärteile, denn sie bestehen aus Summanden der Form

$$e^2 \int f^2(r_{l\lambda}) f^2(r_{l+1,\lambda+1}) \cdot \sin^2\vartheta_l \cdot \sin^2\vartheta_{l+1} \mathrm{d}\tau_l' \cdot \mathrm{d}\tau_{l+1}' \int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} \frac{\sin 2\varphi_l \cdot \cos 2\varphi_{l+1}}{r_{l,l+1}} \mathrm{d}\varphi_l \mathrm{d}\varphi_{l+1}.$$

Den letzten Teil kann man zerlegen durch Integration von $0 \ldots \pi$ und $\pi \ldots 2\pi$:

$$\int_0^{\pi} \sin 2\varphi_l \int_{-\pi}^{+\pi} \frac{\cos 2\varphi_{l+1}}{r(\cos\varphi_l, \cos\varphi_{l+1})} \mathrm{d}\varphi_l \mathrm{d}\varphi_{l+1} + \int_{\pi}^{2\pi} \sin 2\varphi_l \int_{-\pi}^{+\pi} \frac{\cos 2\varphi_{l+1}}{r(\cos\varphi_l, \cos\varphi_{l+1})} \mathrm{d}\varphi_l \mathrm{d}\varphi_{l+1}.$$

Die zweite Hälfte geht durch

$$\varphi_l = 2\pi - \varphi_l' \qquad \mathrm{d}\varphi_l = -\mathrm{d}\varphi_l',$$
$$\varphi_{l+1} = -\varphi_{l+1}' \qquad \mathrm{d}\varphi_{l+1} = -\mathrm{d}\varphi_{l+1}'$$

über in

$$-\int_{\pi}^{0} \sin 2\varphi_l' \int_{\pi}^{-\pi} \frac{\cos 2\varphi_{l+1}'}{r(\cos\varphi_l', \cos\varphi_{l+1}')} \mathrm{d}\varphi_l' \mathrm{d}\varphi_{l+1}'.$$

Die Summe ist also gleich Null. Für den Nenner $r_{l,l+N} = r(\sin\varphi_l, \sin\varphi_{l+N})$ zeigt man dasselbe durch die Substitution $\varphi = \pi - \varphi'$ und entsprechende Integrationsgrenzen.

Mithin hat die Säkulardeterminante folgende Gestalt:

In der Diagonale stehen bis auf eine Konstante die $-\varepsilon$, außerhalb der Diagonale die beiden Matrixelemente

$$\varepsilon_{ik}^{(a,b)} = e^2 \int f^2(r_{l\lambda}) f^2(r_{l+1,\lambda+1})$$
$$\cdot \sin^2\vartheta_l \cdot \sin^2\vartheta_{l+1} \frac{\cos 2(\varphi_l \pm \varphi_{l+1})}{r_{l,l+1}} \mathrm{d}\tau_l \, \mathrm{d}\tau_{l+1} = J_2 \mp J_1.$$

Dabei bedeutet

$$J_1 = e^2 \int f^2(r_{l\lambda}) f^2(r_{l+1,\lambda+1})\, \mathrm{d}r_{l\lambda}\, \mathrm{d}r_{l+1,\lambda+1} \int \frac{\sin^2\vartheta_l \cdot \sin 2\varphi_l \cdot \sin^2\vartheta_{l+1} \cdot \sin 2\varphi_{l+1}}{r_{l,\,l+1}}$$
$$\cdot r_{l\lambda}^2 \sin\vartheta_l\, \mathrm{d}\vartheta_l\, \mathrm{d}\vartheta_l\, \mathrm{d}\varphi_l \cdot r_{l+1,\lambda+1}^2 \sin\vartheta_{l+1}\, \mathrm{d}\vartheta_{l+1}\, \mathrm{d}\varphi_{l+1},$$

$$J_2 = e^2 \int f^2(r_{l\lambda}) f^2(r_{l+1,\lambda+1})\, \mathrm{d}r_{l\lambda}\, \mathrm{d}r_{l+1,\lambda+1} \int \frac{\sin^2\vartheta_l \cdot \cos 2\varphi_l \cdot \sin^2\vartheta_{l+1} \cdot \cos 2\varphi_{l+1}}{r_{l,\,l+1}}$$
$$\cdot r_{l\lambda}^2 \sin\vartheta_l\, \mathrm{d}\vartheta_l\, \mathrm{d}\vartheta_l\, \mathrm{d}\varphi_l \cdot r_{l+1,\lambda+1}^2 \sin\vartheta_{l+1}\, \mathrm{d}\vartheta_{l+1}\, \mathrm{d}\varphi_{l+1}$$

und zwar steht $I_2 + I_1 = I'$, falls in $\varepsilon_{ik} = \int \overline{\Psi_i}\, V\, \Psi_k\, d\tau$ die Produkteigenfunktion Ψ_k dadurch aus Ψ_i hervorgeht, daß ein benachbartes $e^{+i\varphi}$ und $e^{-i\varphi}$ den Platz vertauschen, und $I_2 - I_1 = I''$, falls zwei benachbarte $e^{+i\varphi}$ in $e^{-i\varphi}$ umspringen oder umgekehrt. Im ersten Fall bleibt der Gesamtimpuls des Gitters derselbe, während I'' die Wahrscheinlichkeit angibt, daß er sich um ± 4 Einheiten ändert.

Sehen wir für einen Augenblick von dem Matrixelement I'' ab, so hätten wir, analog wie bei der linearen Kette, einen Zerfall des gesamten Gleichungssystems vom Grade 2^{N^2} in $N^2 + 1$ Teilsysteme, welche durch denselben Gesamtimpuls des Gitters charakterisiert sind. Die Zahl der nach einer Seite (etwa nach oben) gerichteten Impulspfeile (d. i. die Zahl der Teileigenfunktionen mit dem Faktor $e^{+i\varphi_l}$) sei r, dann beträgt die Summe der Atomimpulse: $r\,(+1) + (N^2 - r)\,(-1) = 2r - N^2$. Jedes der Teilsysteme umfaßt $\binom{N^2}{r}$ Gleichungen und kann symbolisch geschrieben werden

$$-\varepsilon \cdot a(\mathfrak{f}_1 \cdots \mathfrak{f}_r) + J' \sum_{\mathfrak{f}'_1 \cdots \mathfrak{f}'_r} a(\mathfrak{f}'_1 \cdots \mathfrak{f}'_r) = 0.$$

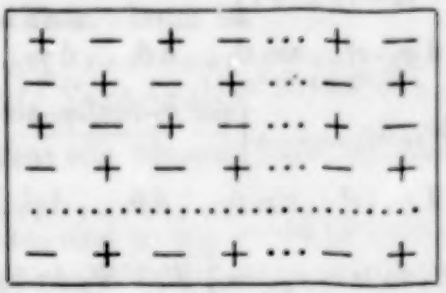
Die Gitterpunkte seien von nun an mit Doppelindizes (Vektoren mit zwei ganzzahligen Komponenten) bezeichnet:

$$\begin{matrix} 11 & 12 & \dots & 1N \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ N1 & N2 & \dots & NN \end{matrix}$$

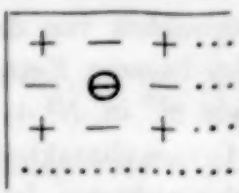
und es seien $\mathfrak{f}_1 \dots \mathfrak{f}_r$ diejenigen Vektoren, an denen die $+$-Pfeile sitzen. Die gestrichenen Größen sind so zu bilden, indem jedes der Argumente $\mathfrak{f}_1 \dots \mathfrak{f}_r$ nacheinander um $+\mathfrak{i}$, $-\mathfrak{i}$, $+\mathfrak{k}$, $-\mathfrak{k}$ ($\mathfrak{i}$, $\mathfrak{k}$ Einheitsvektoren in den beiden Gitterachsen) vermehrt wird, wobei diejenigen Unbekannten verschwinden, bei denen durch diese Operation zwei Argumente gleich werden.

Das Gesagte gilt jedoch nur für den Fall, daß man I'' gegen I' vernachlässigen kann. Es läßt sich nun aber für den Fall *geraden* Ns zeigen, daß man formal auf dieselben Gleichungen kommt, falls man $I' \lessdot I''$ setzen darf. Das Matrixelement I'' tritt auf, wenn zwei benachbarte $++$ in $--$

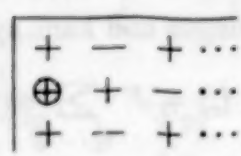
umspringen oder umgekehrt. Betrachten wir nun folgende aus +- und —-Pfeilen gleichmäßig gemischte Anordnung:



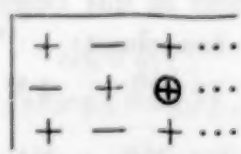
In derselben gibt es offenbar keine benachbarten ++ oder ——, deshalb werde sie mit $\varrho = 0$ bezeichnet (analog $r = 0$, wo es keine Nachbarn +— gibt). $\varrho = 1$ sollen nun diejenigen Konfigurationen heißen, in welchen ein einziger Gitterpunkt $(\mathfrak{g}_1)$ den entgegengesetzten Impuls wie oben hat. Deren gibt es N^2. Betrachten wir eine von ihnen, z. B. $\mathfrak{g}_1 = (22)$:



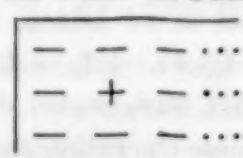
dann sieht man, daß $\mathfrak{g}_1 = (22)$ vier gleichgerichtete Nachbarn besitzt, mit denen es zusammen umspringen kann, wobei je ein I'' auftritt. Mit dem linken zusammen entsteht



also (21), mit dem rechten



das ist (23), mit dem oberen und unteren entsprechend (12) bzw. (32). Es ist in allem genau dasselbe, als wenn im Fall $r = 1$ der Punkt $\mathfrak{f}_1 = (22)$:



mit einem der vier Nachbarn den Platz wechselt, und aus diesem Grunde kann man auch für $\varrho = 1$ die Gleichungen in der allgemeinen Form schreiben

$$-\varepsilon \cdot a(\mathfrak{g}_1) + J'' \left\{ a(\mathfrak{g}_1 + \mathfrak{i}) + a(\mathfrak{g}_1 - \mathfrak{i}) + a(\mathfrak{g}_1 + \mathfrak{k}) + a(\mathfrak{g}_1 - \mathfrak{k}) \right\} = 0.$$

Ist nun ganz allgemein ϱ die Anzahl der Punkte $(\mathfrak{g}_1\,\mathfrak{g}_2 \dots \mathfrak{g}_\varrho)$, die von dem oben definierten $\varrho = 0$ verschieden sind — es gibt immer $\binom{N^2}{\varrho}$ Möglichkeiten —, dann ist auf dieselbe Weise einzusehen, daß jeder Operation $++$ in $--$ oder der inversen genau eine Operation $+-$ in $-+$ für denselben r = Wert entsprechen muß. Wie die Vertauschung von $+-$ die Zahl r, so läßt auch die Überführung von $++$ in $--$ die Zahl ϱ ungeändert. In genauer Analogie zerfällt also das ganze Gleichungssystem ebenfalls in Teilsysteme, die man in derselben Form schreiben kann

$$-\varepsilon \cdot a(\mathfrak{g}_1 \dots \mathfrak{g}_\varrho) + J'' \sum_{\mathfrak{g}_1' \dots \mathfrak{g}_\varrho'} a(\mathfrak{g}_1' \dots \mathfrak{g}_\varrho') = 0.$$

Es bleibt nun noch die Frage zu beantworten, ob man tatsächlich eins von den Integralen I' oder I'' gegen das andere vernachlässigen darf. Es war

$$I' = I_2 + I_1 = J_2\left(1 + \frac{J_1}{J_2}\right),$$

$$I'' = I_2 - I_1 = J_2\left(1 - \frac{J_1}{J_2}\right).$$

Damit man von einer der beiden Möglichkeiten Gebrauch machen kann, muß das Verhältnis J_1/J_2 von der Größenordnung $+1$ oder -1 sein. Werden die winkelabhängigen Teile von I_1 und I_2 mit K_1 und K_2 bezeichnet, so ergibt eine exakte Integration dafür die Ausdrücke

$$K_1 = -16\,\frac{16\pi^3}{75}\,\frac{r_{l\lambda}^4\, r_{l+1,\,\lambda+1}^4}{R^5},$$

$$K_2 = 19\,\frac{16\pi^3}{75}\,\frac{r_{l\lambda}^4\, r_{l+1,\,\lambda+1}^4}{R^5}.$$

Dabei ist nur die Nebenbedingung zu beachten, daß $r_{l\lambda} + r_{l+1,\,\lambda+1} \leqq R$ ist. Macht man nun weiter die Voraussetzung, daß die Eigenfunktionen $f(r_{l\lambda})$ und $f(r_{l+1,\,\lambda+1})$ nur für $r_{l\lambda} \leqq \frac{R}{2}$, $r_{l+1,\,\lambda+1} \leqq \frac{R}{2}$ wesentliche Beiträge zu den Integralen I_1 und I_2 liefern (dieses bedeutet physikalisch, daß die Elektronenwolken benachbarter Atome nicht merklich ineinandergreifen), so werden die Integrale bis auf einen konstanten Faktor identisch, und für das Verhältnis J_1/J_2 ergibt sich der Wert $-16/19$. Daraus folgt für

$$I'/I'' = \frac{19-16}{19+16} = 3/35 \approx 0{,}086.$$

Aus diesem Grunde wird näherungsweise I' im folgenden vernachlässigt und das System

$$-\varepsilon \cdot a(\mathfrak{g}_1 \dots \mathfrak{g}_\varrho) + J'' \cdot \sum a(\mathfrak{g}_1' \dots \mathfrak{g}_\varrho') = 0$$

der weiteren Rechnung zugrunde gelegt. Zunächst werde der Ausdruck noch durch I'' dividiert und für ε/J'' fortan wieder ε gesetzt. Sodann soll er von nun an in der Form geschrieben werden

$$\overset{\varrho}{H}\{a(\mathfrak{g}_1 \dots \mathfrak{g}_\varrho)\} = \varepsilon \cdot a(\mathfrak{g}_1 \dots \mathfrak{g}_\varrho), \tag{3}$$

worin der Operator $\overset{\varrho}{H}$ bedeutet, das auf jedes der ϱ Argumente $\mathfrak{g}_1 \dots \mathfrak{g}_\varrho$ nacheinander die Operation $+\mathfrak{i}$, $-\mathfrak{i}$, $+\mathfrak{k}$, $-\mathfrak{k}$ auszuüben ist. Auf der linken Seite stehen formal 4ϱ Summanden. Als Nebenbedingung muß man verlangen, daß von ihnen alle diejenigen verschwinden, bei denen durch die Operation $\overset{\varrho}{H}$ zwei Argumente gleich werden.

Die vorgenommene Umordnung der Produkteigenfunktionen nach den einzelnen Werten von ϱ hat nur den Zweck, eine rechnerische Behandlung des Problems zu ermöglichen. Da der Zerfall der Säkulardeterminante nicht exakt ist, außerdem noch etwas weniger streng wird, wenn man die Wechselwirkung diagonal benachbarter Atome berücksichtigen würde, so ist demselben und auch der Zahl ϱ keine physikalische Bedeutung beizumessen.

Jedoch ergibt sich an dieser Stelle in physikalischer Hinsicht ein wesentlicher Unterschied gegenüber der linearen Kette. Diese konnte alle möglichen Gesamtimpulse aus der Folge $-N, -N+2, -N+4, \dots +N$ besitzen, zwischen denen keinerlei Übergangswahrscheinlichkeit bestand. Dagegen ist in unserm Flächengitter immer eine Wahrscheinlichkeit vorhanden, daß sich die Summe der Atomimpulse um ± 4 Einheiten ändert. Für $\varrho = 0$ ist diese Summe gleich Null, für $\varrho = 1$ kann sie die Werte -2 und $+2$ annehmen, für $\varrho = 2$ die Werte $-4, 0, +4$ usf. Für beliebiges $\varrho \leqq \frac{N^2}{2}$ erhalten wir so die Wertefolge:

$$-2\varrho, -2\varrho+4, \cdots +2\varrho; \text{ für } \varrho \geqq \frac{N^2}{2} : 2(\varrho - N^2) \dots 2(N^2 - \varrho).$$

Man sieht also, daß die Impulssumme einer ganzen Anzahl Werte symmetrisch zu Null fähig ist und deshalb im Mittel immer verschwinden muß. So tritt dieselbe physikalisch nach außen hin nicht in Erscheinung, und hier finden wir eine Erklärung dafür, daß der Bahnimpuls der Elektronen zu den ferromagnetischen Eigenschaften eines Körpers im allgemeinen keinen Beitrag liefert.

Der Gesamtimpuls eines Flächengitters zeigt also ein ganz anderes Verhalten, als es bei einer linearen Kette der Fall ist, denn bei dieser behält er seinen jeweiligen Wert bei, während er in unserem Modell sprunghaften

Änderungen unterworfen ist. Erklärt man das Verhalten bei der Kette damit, daß der Gesamtimpuls mangels Einwirkungen von außen her einem Erhaltungssatz unterliegt, so scheint dieser bei dem Flächengitter zunächst nicht erfüllt zu sein. Doch ist dazu folgendes zu bemerken. Wenn man auf die angegebene Art, nämlich durch Addition der einzelnen Atomimpulse, formal zu einem Gitterimpuls kommt, so hat das nur so lange Sinn, als man die Atome unabhängig voneinander betrachtet. Geht man aber von dem Gitter als Ganzem aus, d. h. nimmt man die Produkteigenfunktionen in der richtigen (der Gitterwirkung angepaßten) Linearkombination, so findet man nur *einen*, und zwar verschwindenden Gesamtimpuls des Gitters, denn in den so gebildeten Gittereigenfunktionen sind die Einzelimpulse mit entgegengesetztem Vorzeichen gleichwahrscheinlich. Für diese, eigentlich erst als *Gitter*impuls zu bezeichnende Größe gilt aber der Erhaltungssatz ebenfalls.

Um nun zu einer Berechnung der Eigenwerte zu gelangen, seien die Lösungen der Gleichungssysteme (3) zunächst an einigen Spezialfällen angegeben.

Den Fall $\varrho = 1$ löst man durch den Ansatz $a(\mathfrak{g}_1) = e^{\frac{2\pi i}{N}(\mathfrak{g}_1, \mathfrak{t}_1)}$ und erhält so für die Eigenwerte

$$\varepsilon = 2\left\{\cos\frac{2\pi}{N}(\mathfrak{t}_1, \mathfrak{i}) + \cos\frac{2\pi}{N}(\mathfrak{t}_1, \mathfrak{k})\right\},$$

worin der Vektor $\mathfrak{t}_1$ die N^2 Gitterpunkte durchlaufen kann. Das sind $N^2 = \binom{N^2}{1}$ Lösungen, also die richtige Anzahl.

Für $\varrho = 2$ lautet das Gleichungssystem, wenn man für die Vektoren $\mathfrak{g}_1$ und $\mathfrak{g}_2$ ihre Komponenten $(j_1\, k_1)$ und $(j_2\, k_2)$ einsetzt:

$$a\binom{j_1+1\;\; k_1}{j_2\;\; k_2} + a\binom{j_1-1\;\; k_1}{j_2\;\; k_2} + a\binom{j_1\;\; k_1+1}{j_2\;\; k_2} + a\binom{j_1\;\; k_1-1}{j_2\;\; k_2}$$
$$+ a\binom{j_1\;\; k_1}{j_2+1\;\; k_2} + a\binom{j_1\;\; k_1}{j_2-1\;\; k_2} + a\binom{j_1\;\; k_1}{j_2\;\; k_2+1} + a\binom{j_1\;\; k_1}{j_2\;\; k_2-1} = \varepsilon\, a\binom{j_1\;\; k_1}{j_2\;\; k_2}. \quad (4)$$

Dabei muß man als Nebenbedingung verlangen $a\binom{j_1 k_1}{j_1 k_1} = 0$, weil die beiden ausgezeichneten Teileigenfunktionen nicht auf einen Gitterpunkt fallen können (entsprechend der Definition von $\varrho = 2$). Außerdem sind die beiden ausgezeichneten Impulse physikalisch natürlich ununterscheidbar, also darf es auf die Reihenfolge der Numerierung nicht ankommen und man muß weiter fordern:

$$a\binom{j_1 k_1}{j_2 k_2} = a\binom{j_2 k_2}{j_1 k_1}.$$

Setzt man nun zur Abkürzung $e^{\frac{2\pi i}{N}} = \tau$, so werden diese Bedingungen erfüllt durch den Ausdruck, welcher dem Ansatz (2) bei der Kette nachgebildet ist:

$$a\begin{pmatrix} j_1 & k_1 \\ j_2 & k_2 \end{pmatrix} = \left\{\tau^{t_1 j_1 + t_2 j_2} - \tau^{t_2 j_1 + t_1 j_2}\right\}\left\{\tau^{u_1 k_1 + u_2 k_2} - \tau^{u_2 k_1 + u_1 k_2}\right\}. \quad (5)$$

Geht man mit (5) in (4) ein, so ergibt sich für die Eigenwerte

$$\varepsilon = 2\left\{\cos\frac{2\pi}{N}t_1 + \cos\frac{2\pi}{N}u_1 + \cos\frac{2\pi}{N}t_2 + \cos\frac{2\pi}{N}u_2\right\}.$$

Der Ansatz (5) liefert aber nur dann brauchbare Lösungen, wenn die Quantenzahlen $t_1 \neq t_2$ und $u_1 \neq u_2$ sind. Andernfalls werden die $a\begin{pmatrix} j_1 & k_1 \\ j_2 & k_2 \end{pmatrix} \equiv 0$. Alle voneinander verschiedenen Lösungen erhält man, wenn man $t_1 < t_2$ und $u_1 < u_2$ aus der Reihe $0 \ldots N-1$ auswählt. Das sind aber erst $\binom{N}{2}\binom{N}{2}$ Eigenwerte, während die gesuchte Anzahl $\binom{N^2}{2}$ beträgt. Zur Gewinnung der noch fehlenden Lösungen liegt es nun nahe, den Ansatz zu versuchen

$$a'\begin{pmatrix} j_1 & k_1 \\ j_2 & k_2 \end{pmatrix} = \left\{\tau^{t_1 j_1 + t_2 j_2} + \tau^{t_2 j_1 + t_1 j_2}\right\}\left\{\tau^{u_1 k_1 + u_2 k_2} + \tau^{u_2 k_1 + u_1 k_2}\right\}.$$

Nun erfüllt dieser wohl die Permutationsbedingung, dagegen wird

$$a'\begin{pmatrix} j_1 & k_1 \\ j_1 & k_1 \end{pmatrix} = 4\,\tau^{(t_1+t_2)j_1 + (u_1+u_2)k_1}$$

nicht mehr gleich Null. Man kann aber auch dies erreichen, indem man aus den verschiedenen Ausdrücken $a'\begin{pmatrix} j_1 & k_1 \\ j_2 & k_2 \end{pmatrix}$ Linearkombinationen dadurch bildet, daß man über die Werte $t_1\, t_2\, u_1\, u_2$ geeignet summiert.

Um hierbei einfachere Verhältnisse zu gewinnen, ist es zweckmäßig, von den $a\begin{pmatrix} j_1 & k_1 \\ j_2 & k_2 \end{pmatrix}$ zunächst einen zyklischen Bestandteil abzuspalten:

$$a\begin{pmatrix} j_1 & k_1 \\ j_2 & k_2 \end{pmatrix} = \tau^{\mu j_1 + \nu k_1} \cdot x(\delta_1, \delta_2) \qquad \begin{matrix} \delta_1 = j_2 - j_1 \\ \delta_2 = k_2 - k_1 \end{matrix}. \quad (6)$$

μ und ν sind darin feste Werte aus der Reihe $0 \ldots N-1$. Führt man (6) in (4) ein, so erhält man bei gleichzeitiger Division durch $\tau^{\mu j_1 + \nu k_1}$ eine Gleichung für die neuen Unbekannten $x(\delta_1, \delta_2)$

$$H'\{x(\delta_1, \delta_2)\} \equiv [1 + \tau^{\mu}]\,x(\delta_1 - 1, \delta_2) + [1 + \tau^{-\mu}]\,x(\delta_1 + 1, \delta_2)$$
$$+ [1 + \tau^{\nu}]\,x(\delta_1, \delta_2 - 1) + [1 + \tau^{-\nu}]\,x(\delta_1, \delta_2 + 1) = \varepsilon \cdot x(\delta_1, \delta_2). \quad (7)$$

Unter H' ist jetzt ein Operator zu verstehen, der auf die neuen Argumente δ_1, δ_2 einwirkt. Durch die Formel (6) zerfällt das ursprüngliche Gleichungssystem (4) in N^2 Teilsysteme (7), deren jedes durch ein Wertepaar μ, ν charakterisiert ist. Aus der Bedingung $a\binom{j_1 k_1}{j_1 k_1} = \delta$ wird jetzt $x(0,0) = 0$.

Mit der Abkürzung

$$x_{\varkappa_1 \lambda_1}(\delta_1, \delta_2) = \tfrac{1}{4}\left\{\tau^{\varkappa_1 \delta_1} + \tau^{(\mu-\varkappa_1)\delta_1}\right\} \cdot \left\{\tau^{\lambda_1 \delta_2} + \tau^{(\nu-\lambda_1)\delta_2}\right\}$$

machen wir nun für ein solches Teilsystem den Ansatz:

$$\begin{aligned} x(\delta_1, \delta_2) &= \sum_{\varkappa_1=0}^{N-1} \sum_{\lambda_1=0}^{N-1} \left\{\alpha(\varkappa_1, \lambda_1) - \frac{1}{N^2}\right\} x_{\varkappa_1 \lambda_1}(\delta_1, \delta_2) \\ &= \sum_{\varkappa_1 \lambda_1} \alpha(\varkappa_1, \lambda_1)\, x_{\varkappa_1 \lambda_1}(\delta_1, \delta_2) - x_0(\delta_1, \delta_2).^{1}) \end{aligned} \tag{8}$$

Darin ist

$$x_0(\delta_1, \delta_2) = \frac{1}{N^2} \sum_{\varkappa_1=0}^{N-1} \frac{1}{2}\left\{\tau^{\varkappa_1 \delta_1} + \tau^{(\mu-\varkappa_1)\delta_1}\right\} \cdot \sum_{\lambda_1=0}^{N-1} \frac{1}{2}\left\{\tau^{\lambda_1 \delta_2} + \tau^{(\nu-\lambda_1)\delta_2}\right\} = 1$$

für $\delta_1 = \delta_2 = 0$, während es für alle übrigen Werte der Argumente verschwindet. Führen wir (8) in (7) ein, so erhalten wir mit Hilfe der Abkürzung:

$$2\left\{\cos\frac{2\pi}{N}\varkappa_1 + \cos\frac{2\pi}{N}(\mu-\varkappa_1) + \cos\frac{2\pi}{N}\lambda_1 + \cos\frac{2\pi}{N}(\nu-\lambda_1)\right\} = \varepsilon(\varkappa_1 \lambda_1),$$

$$\begin{aligned} &\sum_{\varkappa_1 \lambda_1} \alpha(\varkappa_1 \lambda_1)\, \varepsilon(\varkappa_1 \lambda_1)\, x_{\varkappa_1 \lambda_1}(\delta_1 \delta_2) - H'\{x_0(\delta_1 \delta_2)\} \\ &\quad = \varepsilon \sum_{\varkappa_1 \lambda_1} \alpha(\varkappa_1 \lambda_1)\, x_{\varkappa_1 \lambda_1}(\delta_1 \delta_2) - b \cdot x_0(\delta_1 \delta_2), \end{aligned}$$

oder

$$\sum_{\varkappa_1 \lambda_1} \alpha(\varkappa_1 \lambda_1)\,[\varepsilon(\varkappa_1 \lambda_1) - \varepsilon]\, x_{\varkappa_1 \lambda_1}(\delta_1 \delta_2) = H'\{x_0(\delta_1 \delta_2)\} - b \cdot x_0(\delta_1 \delta_2). \tag{9}$$

Auf der rechten Seite ist hier $b \cdot x_0$ anstatt $\varepsilon \cdot x_0$ mit willkürlichem b gesetzt, denn die Gleichung (7) braucht für die Werte $\delta_1 = \delta_2 = 0$ nicht erfüllt zu sein. (9) werde mit $x^*_{t_1 u_1}(\delta_1 \delta_2)$ (konjugiert komplex zu $x_{t_1 u_1}(\delta_1 \delta_2)$) multipliziert und über $\delta_1 \delta_2$ unabhängig voneinander von $0 \ldots N-1$ summiert, dann ergibt sich

$$\alpha(t_1 u_1)\,[\varepsilon(t_1 u_1) - \varepsilon] \cdot N^2 = \varepsilon(t_1 u_1) - b.$$

Denn es ist wie bei der Bestimmung von Fourier-Koeffizienten

$$\sum_{\delta_1 \delta_2} x_{\varkappa_1 \lambda_2}(\delta_1 \delta_2)\, x^*_{t_1 u_1}(\delta_1 \delta_2) = \frac{N^2}{4},$$

---

[1]) Diese Einführung eines Zusatzgliedes mit nachfolgender Berechnung der Koeffizienten verdanken wir einer freundlichen Anregung von Herrn Prof. E. Wigner.

wenn

$$\begin{aligned} \varkappa_1 &= t_1 && \text{und} && \lambda_1 = u_1, \\ \varkappa_1 &= \mu - t_1 && ,, && \lambda_1 = u_1, \\ \varkappa_1 &= t_1 && ,, && \lambda_1 = \nu - u_1, \\ \varkappa_1 &= \mu - t_1 && ,, && \lambda_1 = \nu - u_1 \end{aligned}$$

$= 0$ sonst, und außerdem

$$\varepsilon(t_1 u_1) = \varepsilon(\mu - t_1, u_1) = \varepsilon(t_1, \nu - u_1) = \varepsilon(\mu - t_1, \nu - u_1),$$

eine Relation, die auch für die $\alpha(t_1 u_1)$ gilt. In diesen

$$\alpha(t_1 u_1) = \frac{1}{N^2} \frac{\varepsilon(t_1 u_1) - b}{\varepsilon(t_1 u_1) - \varepsilon}$$

sind nun noch ε und b unbekannt. Zur Berechnung von ε benutzen wir die Bedingung $x(0, 0) = 0$ und erhalten so eine Bestimmungsgleichung für die Eigenwerte:

$$0 = \sum_{t_1 u_1} \alpha(t_1 u_1) - 1 = \frac{\varepsilon - b}{N^2} \sum_{t_1 u_1} \frac{1}{\varepsilon(t_1 u_1) - \varepsilon}$$

oder, da in (9) absichtlich $b \neq \varepsilon$ gewählt wurde

$$\sum_{t_1 u_1} \frac{1}{\varepsilon - 2\left\{\cos\frac{2\pi}{N} t_1 + \cos\frac{2\pi}{N}(\mu - t_1) + \cos\frac{2\pi}{N} u_1 + \cos\frac{2\pi}{N}(\nu - u_1)\right\}} = 0. \quad (10)$$

Über die Wurzeln dieser N^2 Gleichungen (jedes Wertepaar μ, ν liefert eine Gleichung) kann man folgendes aussagen. Die Funktion $f(\varepsilon)$ hat an den Stellen $\varepsilon = \varepsilon(t_1 u_1)$ Pole erster Ordnung. Der größte Pol ist offenbar

$$\varepsilon(0, 0) = 2\left(2 + \cos\frac{2\pi}{N}\mu + \cos\frac{2\pi}{N}\nu\right),$$

der kleinste

$$\varepsilon\left(\frac{N}{2}, \frac{N}{2}\right) = 2\left(-2 - \cos\frac{2\pi}{N}\mu - \cos\frac{2\pi}{N}\nu\right) = -\varepsilon(0, 0).$$

Für $\varepsilon > \varepsilon(0, 0)$ ist $f(\varepsilon)$ stets positiv, hat also keine Nullstellen mehr; ebenso ist es für $\varepsilon < -\varepsilon(0, 0)$ immer negativ. Sämtliche Nullstellen müssen demnach zwischen $-\varepsilon(0, 0)$ und $+\varepsilon(0, 0)$ liegen, und zwar zwischen je zwei Polen genau eine, weil die Ableitung

$$f'(\varepsilon) = \sum \frac{-1}{\{\varepsilon - \varepsilon(t_1 u_1)\}^2}$$

für die ganze ε-Skale negativ ist und die Funktion deshalb monotonen Charakter trägt. In jeder der Gleichungen gibt es mithin eine Nullstelle weniger als Pole vorhanden sind. Für große Werte von N liegen nun die Pole auf der Strecke $-\varepsilon(0, 0)$ bis $+\varepsilon(0, 0)$ sehr dicht beieinander, und wir begehen keinen großen Fehler, wenn wir die Wurzeln in die Pole selbst

verlegen. Auf diese Weise erhalten wir für die fehlenden Eigenwerte mit guter Annäherung gleichfalls

$$\varepsilon = 2\left(\cos\frac{2\pi}{N}t_1 + \cos\frac{2\pi}{N}u_1 + \cos\frac{2\pi}{N}t_2 + \cos\frac{2\pi}{N}u_2\right),$$

indem wir t_2 für $\mu - t_1$ und u_2 für $\nu - u_1$ setzen. Was die Auswahlregel der Quantenzahlen anbetrifft, so liefert auch hier die Vertauschung von t_1 und t_2, u_1 und u_2 dieselbe Lösung, dagegen ist auch $t_1 = t_2$ und $u_1 = u_2$ brauchbar. Wir können also $t_1 \geqq t_2$ und $u_1 \geqq u_2$ vorschreiben (das $\geqq$-Zeichen steht hier zur Unterscheidung von den früher gefundenen Eigenwerten) und erhalten so weitere $\binom{N+1}{2}\binom{N+1}{2}$ Lösungen. Insgesamt sind damit

$$\frac{(N^2-N)(N^2-N)}{4} + \frac{(N^2+N)(N^2+N)}{4} = \binom{N^2}{2} + N^2$$

Eigenwerte gefunden. Das sind N^2 zu viel und rührt daher, daß in jeder Teilgleichung ein Pol mehr als Wurzeln vorhanden ist. Wir müssen also N^2 Wurzeln auslassen und wählen dafür die Werte $t_1 = t_2$ und $u_1 = u_2$. Diese stammen zwar nur aus Gleichungen mit geradem μ und ν, liegen aber auf der Strecke $\varepsilon = -8$ bis $\varepsilon = +8$ ziemlich gleichmäßig verteilt, so daß es ungefähr auf dasselbe hinaus kommt, als wenn man anstatt dessen in jeder Teilgleichung einen Pol ausläßt. Das letztere kann natürlich an jeder Stelle des Intervalls $-\varepsilon(0,0) \cdots +\varepsilon(0,0)$ geschehen, denn links von dem ausgelassenen Pol werden die Wurzeln eben von der einen Seite und rechts von der anderen Seite her approximiert.

Sämtliche auf diese Weise bestimmten Eigenwerte kann man etwas übersichtlicher auch vektoriell schreiben, indem man $\mathfrak{t}_1 = (t_1\, u_1)$ und $\mathfrak{t}_2 = (t_2\, u_2)$ setzt

$$\varepsilon = 2\left\{\cos\frac{2\pi}{N}(\mathfrak{t}_1, \mathfrak{i}) + \cos\frac{2\pi}{N}(\mathfrak{t}_1, \bar{\mathfrak{i}}) + \cos\frac{2\pi}{N}(\mathfrak{t}_2, \mathfrak{i}) + \cos\frac{2\pi}{N}(\mathfrak{t}_2, \bar{\mathfrak{i}})\right\}.$$

Darin können die Vektoren $\mathfrak{t}_1$ und $\mathfrak{t}_2$ alle möglichen Anordnungen im Gitter durchlaufen, wobei lediglich die Fälle $\mathfrak{t}_1 = \mathfrak{t}_2$ auszuschließen sind und die Kombinationen $\mathfrak{t}_1\,\mathfrak{t}_2$ und $\mathfrak{t}_2\,\mathfrak{t}_1$ nur einfach zählen. Auf diese Weise erhält man eine vollkommene Analogie zu den Verteilungen $\mathfrak{g}_1\,\mathfrak{g}_2$, welche dem Gleichungssystem zugrunde liegen.

Schließlich ist noch die Zahl b zu bestimmen, die in Gleichung (9) zunächst als willkürliche Größe eingeführt wurde. Dieselbe ist immer gleich Null. Faßt man nämlich zu der Gleichung $H'\{x\} = \varepsilon \cdot x$ dasjenige $x'(\delta_1\delta_2)$ ins Auge, welches $H'\{x'\} = -\varepsilon \cdot x'$ befriedigt, also demselben Eigenwert

mit umgekehrtem Vorzeichen zugeordnet ist, so ist dasselbe gegeben durch $x'_{(-\varepsilon)} = (-1)^{\delta_1+\delta_2} x_{(\varepsilon)}$, denn es gilt nach (7)

$$H'\{x'\} = -H'\{x\}(-1)^{\delta_1+\delta_2} = -\varepsilon \cdot x \cdot (-1)^{\delta_1+\delta_2} = -\varepsilon \cdot x'.$$

Nun ist

$$x_{(\varepsilon)} = \sum_{\varkappa_1 \lambda_1} \alpha^{(\varepsilon)}(\varkappa_1 \lambda_1)\, x_{\varkappa_1 \lambda_1}(\delta_1 \delta_2) - x_0,$$

$$x'_{(-\varepsilon)} = (-1)^{\delta_1+\delta_2} \cdot x_{(\varepsilon)} = \sum_{\varkappa_1 \lambda_1} \alpha^{(\varepsilon)}(\varkappa_1 \lambda_1)\, \tau^{\frac{N}{2}(\delta_1+\delta_2)} \cdot x_{\varkappa_1 \lambda_1}(\delta_1 \delta_2) - x_0$$

$$= \sum_{\varkappa'_1 \lambda'_1} \alpha^{(-\varepsilon)}\left(\varkappa'_1 - \frac{N}{2}, \lambda'_1 - \frac{N}{2}\right) x_{\varkappa'_1 \lambda'_1}(\delta_1 \delta_2) - x_0,$$

$$\varkappa'_1 = \varkappa_1 + \frac{N}{2},$$

$$\lambda'_1 = \lambda_1 + \frac{N}{2}.$$

Daraus folgt

$$\alpha^{(\varepsilon)}(\varkappa_1 \lambda_1) = \alpha^{(-\varepsilon)}\left(\varkappa_1 - \frac{N}{2},\ \lambda_1 - \frac{N}{2}\right).$$

oder

$$\frac{\varepsilon(\varkappa_1 \lambda_1) - b}{\varepsilon(\varkappa_1 \lambda_1) - \varepsilon} = \frac{\varepsilon\left(\varkappa_1 - \frac{N}{2}, \lambda_1 - \frac{N}{2}\right) - b}{\varepsilon\left(\varkappa_1 - \frac{N}{2}, \lambda_1 - \frac{N}{2}\right) + \varepsilon} = \frac{-\varepsilon(\varkappa_1 \lambda_1) - b}{-\varepsilon(\varkappa_1 \lambda_1) + \varepsilon} = \frac{\varepsilon(\varkappa_1 \lambda_1) + b}{\varepsilon(\varkappa_1 \lambda_1) - \varepsilon}.$$

Das ist nur möglich, wenn b verschwindet. Damit ist der Fall $\varrho = 2$ restlos erledigt.

Für $\varrho > 2$ erhält man in genauer Verallgemeinerung von (5) einen Teil der Unbekannten als Produkt zweier ϱ-reihiger Determinanten

$$a(\mathfrak{g}_1 \ldots \mathfrak{g}_\varrho) \equiv a(j_1, k_1 \ldots j_\varrho, k_\varrho) = \begin{vmatrix} \tau^{j_1 t_1} \ldots \tau^{j_1 t_\varrho} \\ \tau^{j_2 t_1} \ldots \tau^{j_2 t_\varrho} \\ \vdots \\ \tau^{j_\varrho t_1} \ldots \tau^{j_\varrho t_\varrho} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \tau^{k_1 u_1} & & \\ & \ddots & \\ & & \tau^{k_\varrho t_\varrho} \end{vmatrix}$$

und damit die Eigenwerte

$$\varepsilon = 2 \sum_{\lambda=1}^{\varrho} \left\{ \cos \frac{2\pi}{N}(t_\lambda, i) + \cos \frac{2\pi}{N}(t_\lambda, \bar{t}) \right\}. \tag{11}$$

Für die fehlenden Unbekannten muß man, wie bei $\varrho = 2$, einen Summenansatz machen und kommt dann wieder auf Gleichungen der Form

$$\sum_{t_1 \ldots u_{\varrho-1}} \frac{z(t_1 \ldots u_{\varrho-1})}{\varepsilon - \varepsilon(t_1 \ldots t_{\varrho-1}, u_1 \ldots u_{\varrho-1})} = 0. \tag{12}$$

War aber für $\varrho = 2$ der Zähler der Summanden eine einfache Zahl, so läßt er sich im allgemeinen Fall nur als komplizierte Summe darstellen, die sich außerdem nur genähert angeben läßt. Jedoch werden dadurch die Gleichungen derart umständlich, das sie zu einer expliziten Berechnung der Eigenwerte nicht mehr in Frage kommen.

Um hier wenigstens in großen Zügen zu einem Ergebnis zu gelangen, läßt sich für die äußersten Terme jedes einzelnen Wertes von ϱ folgende Überschlagsrechnung anstellen.

Für $\varrho \geqq 2$ besteht das Gleichungssystem (3) aus verschiedenen Gruppen von Gleichungen, deren jede durch eine feste Anzahl von verschwindenden Unbekannten ausgezeichnet ist. Setzt man nun auf der linken Seite von (3) alle Unbekannten, die nicht verschwinden, konstant gleich Eins, dann liefert offenbar jede Gruppe einen bestimmten ganzzahligen Wert für ε, und der wahre Wert muß irgendein Mittelwert von diesen einzelnen sein. Wir wollen dafür das arithmetische Mittel nehmen und berücksichtigen dabei jede Gruppe nach der Zahl der Gleichungen, die sie umfaßt.

Für $\varrho = 1$ ergibt sich dabei exakt

$$\varepsilon_{\max}^{(1)} = 4 = 4\,\frac{N^2-1}{N^2-1}.$$

Bei $\varrho = 2$ treten in der ersten Gruppe nur sechs Nachbarunbekannte auf, nämlich wenn $\mathfrak{g}_2 = \mathfrak{g}_1 + \mathfrak{i}$ und $\mathfrak{g}_2 = \mathfrak{g}_1 + \bar{\mathfrak{i}}$ ist. Deren gibt es je N^2. Diese $2\,N^2$ Gleichungen ergeben also $\varepsilon = 6$. Sämtliche übrigen Gleichungen bilden die zweite Gruppe, in welcher auf der linken Seite keine verschwindenden Unbekannten auftreten, weil $\mathfrak{g}_1$ und $\mathfrak{g}_2$ nicht benachbart liegen. Diese Gruppe umfaßt $\binom{N^2}{2} - 2\,N^2 = \frac{1}{2}\,(N^2 - 5\,N^2)$ Gleichungen, deren jede $\varepsilon = 8$ liefert. Zusammen erhalten wir so

$$\binom{N^2}{2}\,\varepsilon_{\max} = 2\,N^2 \cdot 6 + \tfrac{1}{2}\,(N^4 - 5\,N^2)\cdot 8 = 4\,N^4 - 8\,N^2$$

$$\varepsilon_{\max}^{(2)} = \frac{4\,(N^4 - 2\,N^2)}{\frac{1}{2}\,(N^4 - N^2)} = 8 \cdot \frac{N^2-2}{N^2-1}.$$

Für $\varrho = 3$ erhält man durch das gleiche Verfahren

$\varepsilon = 8$ aus $6\,N^2$ Gleichungen,

$\varepsilon = 10$ aus $2\,N^2\,(N^2 - 8)$ Gleichungen,

$\varepsilon = 12$ aus $\binom{N^2}{3} - 2\,N^2 + 10\,N^2$ Gleichungen.

[Die erste Gruppe besteht aus den sechs Konfigurationen, in denen $\mathfrak{g}_1 \ldots \mathfrak{g}_3$ benachbart liegen, und da jede das ganze Gitter durchlaufen kann, ergibt das $6\,N^2$ Gleichungen mit 8 Nachbarn.

In der zweiten Gruppe sind nur $\mathfrak{g}_1$ und $\mathfrak{g}_2$ benachbart, und zwar wagerecht oder senkrecht, während der Punkt $\mathfrak{g}_3$ das ganze Gitter durchlaufen kann mit Ausnahme der Punkte $\mathfrak{g}_1$ und $\mathfrak{g}_2$ und ihrer 6 Nachbarpunkte, das sind $2\,(N^2-8)$ Anordnungen, jede derselben kann wiederum durch das ganze Gitter wandern, so erhält man $2\,(N^2-8)\,N^2$ Gleichungen mit 10 Nachbarunbekannten.

Die dritte Gruppe umfaßt sämtliche übrigen Gleichungen, in denen $\mathfrak{g}_1$, $\mathfrak{g}_2$, $\mathfrak{g}_3$ überhaupt nicht benachbart liegen.]

Durch Addition erhalten wir

$$\binom{N^2}{3}\varepsilon_{\max} = 6\,N^2\cdot 8 + 2\,N^2\,(N^2-8)\cdot 10 + \tfrac{1}{6}\,(N^6 - 15\,N^4 + 62\,N^2)\,12$$
$$= 2\,N^6 - 10\,N^4 + 12\,N^2,$$

$$\varepsilon^{(3)}_{\max} = \frac{2\,(N^6 - 5\,N^4 + 6\,N^2)}{\frac{1}{6}\,N^2\,(N^2-1)\,(N^2-2)} = 12\,\frac{N^2\,(N^2-3)\,(N^2-2)}{N^2\,(N^2-1)\,(N^2-2)} = 12\,\frac{N^2-3}{N^2-1}.$$

Auf diesem Wege resultiert schließlich für beliebige ϱ-Werte

$$\varepsilon^{(\varrho)}_{\max} = 4\,\varrho\,\frac{N^2-\varrho}{N^2-1}. \tag{13a}$$

Als unteres Extrem findet man den negativen Wert desselben Ausdruckes

$$\varepsilon^{(\varrho)}_{\min} = -\,4\,\varrho\,\frac{N^2-\varrho}{N^2-1}, \tag{13b}$$

denn die Substitution

$$a\,(\mathfrak{g}_1 \ldots \mathfrak{g}_\varrho) = (-1)^{(\mathfrak{g}_1,\,\mathfrak{e}) + \cdots + (\mathfrak{g}_\varrho,\,\mathfrak{e})}\cdot a'\,(\mathfrak{g}_1 \ldots \mathfrak{g}_\varrho) \qquad (\mathfrak{e} = \mathfrak{i} + \mathfrak{f})$$

zeigt, daß zu jedem ε auch $-\varepsilon$ eine Lösung von (3) ist.

Die Formeln (13a) und (13b) gehen bei Vertauschung von ϱ und $N^2-\varrho$ in sich über, was mit der Bedeutung von ϱ in Einklang steht. Der äußerste Eigenwert unseres ganzen Problems wird bei $\varrho = N^2/2$ angenommen und hat den Wert

$$\varepsilon_{\text{extrem}} = \pm\,\frac{N^4}{N^2-1} \approx \pm\,N^2. \tag{14}$$

Diese Überschlagsrechnung hatte nur den Zweck, eine äußere Grenze für sämtliche Eigenwerte bei beliebigem ϱ zu gewinnen. Um diese wirklich

zu erhalten, benutzen wir in genauer Analogie zu $\varrho = 2$ den Ausdruck (11) für sämtliche Eigenwerte, indem wir die „Quantenvektoren" $\mathfrak{t}_\lambda$ alle möglichen Anordnungen im Gitter durchlaufen lassen. Dabei dürfen aber niemals zwei oder mehrere auf einen Gitterpunkt fallen, außerdem werden sämtliche Permutationen von $\mathfrak{t}_1 \dots \mathfrak{t}_\varrho$ nur einfach gezählt. Durch diese Vorschrift wird von selber die richtige Anzahl der Eigenwerte, nämlich $\binom{N^2}{\varrho}$ erhalten, weil damit die Analogie zu den Verteilungen $\mathfrak{g}_1 \dots \mathfrak{g}_\varrho$ auch im allgemeinen Falle durchgeführt ist.

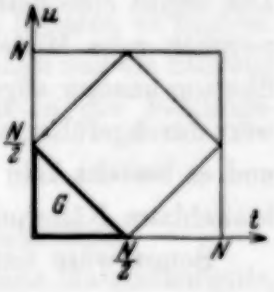


Fig. 1.

Um nachzuweisen, daß diese Verallgemeinerung tatsächlich berechtigt ist, werde $\varepsilon_{\max}^{\binom{N^2}{2}}$ nach (11) berechnet und mit dem aus der Abschätzung erhaltenen Wert verglichen. Zu diesem Zweck ersetzen wir die Summe durch ein Integral

$$\varepsilon = \int\int 2\left(\cos\frac{2\pi}{N}t + \cos\frac{2\pi}{N}u\right)\mathrm{d}t\,\mathrm{d}u.$$

Dabei entspricht der Summation von $\lambda = 1 \cdots \frac{N^2}{2}$ eine Integration über die halbe Fläche des Grundgebietes, das durch ein Quadrat mit der Kantenlänge N dargestellt wird (Fig. 1). Nun ist der Integrand

$$f(t,u) = 2\left(\cos\frac{2\pi}{N}t + \cos\frac{2\pi}{N}u\right)$$

in den vier Eckflächen des Grundgebietes $\left(\text{z. B. für } t+u < \frac{N}{2}\right)$ positiv, in dem mittleren Quadrat dagegen negativ, während er auf den dazwischen liegenden Geraden

$$t+u = \frac{N}{2}, \frac{3N}{2}; \quad t-u = \pm\frac{N}{2}$$

verschwindet. Den größtmöglichen Wert für ε erhält man also, wenn man über die vier Ecken des Grundgebietes integriert. Da nun $f(N-t,u) = f(t,N-u) = f(N-t,N-u) = f(t,u)$ ist, liefert jede Ecke denselben Anteil und so wird

$$\varepsilon_{\max} = 4\int_G\int 2\left(\cos\frac{2\pi}{N}t + \cos\frac{2\pi}{N}u\right)\mathrm{d}t\,\mathrm{d}u.$$

Durch

$$\frac{2\pi}{N}t = x, \quad \frac{2\pi}{N}u = y$$

erhalten wir dafür

$$\varepsilon_{max} = 8\,\frac{N^2}{4\,\pi^2}\int_0^{\pi} \mathrm{d}\,x \int_0^{\pi - x} (\cos x + \cos y)\,\mathrm{d}\,y = \frac{8}{\pi^2}\,N^2 \approx 0{,}81\,N^2.$$

Das ergibt eine befriedigende Übereinstimmung mit (14), dem die an sich ziemlich rohe Mittelwertberechnung zugrunde liegt. Damit ist die Verifikation unserer allgemeinen Formel (11) zwar nur für den äußersten Eigenwert durchgeführt, aber mit diesem ist der ungünstigste Fall herausgegriffen und es besteht kein Zweifel, daß dieselbe auch in allen übrigen Fällen eine brauchbare Näherung darstellt.

Somit wäre mit (11)

$$\varepsilon^{(\varrho)} = 2\sum_{\lambda=1}^{\varrho}\left\{\cos\frac{2\,\pi}{N}\,(\mathfrak{t}_\lambda, \mathfrak{i}) + \cos\frac{2\,\pi}{N}\,(\mathfrak{t}_\lambda, \mathfrak{k})\right\}$$

ein Ergebnis gefunden, das demjenigen bei der linearen Kette weitgehend entspricht. Insbesondere sind auch in unserem Falle die äußersten Eigenwerte in Strenge einfach, wofür die Form der allgemeinen Gleichung (12) bürgt[1]). Da der Ausdruck (11) aber nur eine Näherung darstellt, hat es allerdings keinen Sinn, aus demselben Rückschlüsse zu ziehen auf den Entartungsgrad, der trotz der Gitterwirkung noch bestehen bleibt. (Die Zahl der Entartungen nach dieser Formel würde von ähnlicher Größenordnung sein wie bei der Kette.) Trotzdem kann man einige Aussagen über denselben wagen, wenn man sich noch einmal die Vernachlässigungen vor Augen führt, die im Laufe der Rechnung gemacht worden sind. Zunächst ist nur ein Teil der Energieterme durch (11) exakt gegeben, die übrigen liegen nach Gleichung (12) denselben nur benachbart. Sodann war der Zerfall der gesamten Säkulargleichung in die Teilsysteme ϱ nur angenähert, was eine weitere Aufspaltung zur Folge hat. Schließlich aber — und dieser Faktor fällt am meisten ins Gewicht — wurde als Störung nur die Einwirkung unmittelbar benachbarter Atome zugrunde gelegt, während doch zumindestens auch die Nachbarn in diagonaler Richtung einen vergleichbaren Einfluß ausüben (die durch sie hervorgerufenen Matrixelemente sind etwa von derselben Größenordnung, wie die auf S. 164 unterdrückten Integrale I'), von den übrigen Wechselwirkungen der Gitteratome ganz zu schweigen.

---

[1]) Auch für höhere ϱ zerfällt Gleichung (3) in N^2 Teilgleichungen, die durch ein Wertepaar μ, ν bestimmt sind. Die extremen Eigenwerte stammen immer aus der Gleichung mit $\mu = \nu = 0$. Dieselbe besitzt (aus demselben Grunde wie bei $\varrho = 2$) nur einfache Wurzeln. Außerdem sind Entartungen, die durch Vertauschung von μ und ν entstehen können, gerade in diesem Falle ausgeschlossen.

Aus allen diesen Gründen ist der Entartungsgrad der Terme des Flächengitters erheblich geringer, als es bei der linearen Kette der Fall war, und er dürfte, besonders wenn man noch weitere Wechselwirkungen in Betracht zieht (die „Feinstruktur"), kaum auf thermodynamisch bemerkbare Entropiewerte führen. Der Grund ist nun gerade in den höheren Symmetrien des zweidimensionalen Modelles gegenüber dem linearen zu suchen. Dafür spricht auch folgender Umstand. Berücksichtigt man nur die Störung durch unmittelbar benachbarte Atome, so ergibt das in der Störungsrechnung

1. bei der linearen Kette nur *ein* Matrixelement,
2. bei dem quadratischen Flächengitter *zwei* verschiedene,
3. bei einem kubischen Raumgitter *sechs* verschiedene Matrixelemente,

die im letzten Fall (wie sich durch eine der unseren ähnliche Integration zeigen läßt) zum Teil nur wenig voneinander verschieden sind. Im Dreidimensionalen sind mithin die Aufspaltungsmöglichkeiten noch mannigfaltiger, so daß hier die bezüglich der Entropie gezogenen Folgerungen verstärkte Geltung haben.

Außer diesen Konsequenzen ergibt sich bei dem Flächengitter gegenüber der Kette die wesentlich neue Tatsache, daß das resultierende Bahnmoment der Elektronen im Mittel verschwindet. Dieses Verschwinden ist, wie ausgeführt, lediglich durch gewisse Symmetrieeigenschaften bedingt. Nun darf man aber nicht außer acht lassen, daß in unserer Rechnung der Elektronenspin nicht berücksichtigt worden ist und durch die Einführung desselben die Symmetrieverhältnisse geändert werden können. Wenn sich auch in einfachen Spezialfällen bei einer linearen Kette die Eigenwertspektren, die vom Bahn- und Spinmoment herrühren, ungestört überlagern, so findet doch im allgemeinen Fall eine wechselseitige Beeinflussung beider statt, wodurch unter Umständen eine Unsymmetrie in der Impulsverteilung hervorgerufen wird. Damit würde aber der Gesamtimpuls des Gitters nicht mehr verschwinden und zum Einstein-de Haas-Effekt einen Beitrag liefern, was ein Abweichen des g-Faktors vom Werte 2 zur Folge hätte. In der Tat ist derartiges experimentell schon gefunden worden (z. B. bei Pyrotin $g = 0{,}6$) und es muß späterer Rechnung überlassen bleiben, diese Verhältnisse auch quantitativ zu klären.

Auch an dieser Stelle sei Herrn Prof. Reiche für zahlreiche Diskussionen und fördernde Ratschläge herzlich gedankt.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

Über Absorptionsspektren aus der Anregung innerer Elektronen[1]).

IV. Das Zn-Spektrum zwischen 1150 und 700 Å aus der Anregung der $(3d)^{10}$-Schale (Zn I^b).

Anhang: Vergleich der Terme und ihrer Werte in Hg I^b, Cd I^b und Zn I^b.

Von **H. Beutler** und **K. Guggenheimer** in Berlin-Dahlem.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 29. Oktober 1933.)

Mit Entladungen in He, Ar und H_2 als Lichtquelle wurden in Zn-Dampf Absorptionslinien gefunden, die kürzerwellig sind als die Grenze des Bogenspektrums (1321 Å). Die oberen Terme dieser Linien ordnen sich zu Rydberg-Serien mit den Grenztermen $(3d)^9(4s)^2$, $^2D_{3/2}$ und $^2D_{5/2}$ des Zn^+. Die Linien entsprechen den Übergängen aus dem Zn-Grundterm $(3d)^{10}(4s)^2\,{}^1S_0$ nach $(3d)^9(4s)^2\,mp\,{}^1P_1^0$, $^3P_1^0$ und schwächer $^3D_1^0$ oder auch (schwach) nach $(3d)^9(4s)^2\,mf$ ($^1P_1^0$ und $^3P_1^0$?). Dieses Spektrum wird als Zn I^b bezeichnet, in der Röntgennomenklatur ist es ein M_3-Absorptionsspektrum. — Die Terme der genannten Serien stimmen gut mit den entsprechenden des Bogenspektrums des im periodischen System folgenden Elements Ga überein. Die tiefsten Terme der Serien $mp\,{}^1P_1^0$ und $^3P_1^0$ sind diffus, sie werden mit wachsender Höhe über der Seriengrenze schärfer. Dicht über jedem $m\,{}^3P_1^0$-Term liegt ein scharfer $mp\,{}^3D_1^0$-Term — beide Serien konvergieren zu $^2D_{3/2}$ des Zn^+, die Serie $mp\,{}^1P_1^0$ zum niedrigeren Niveau $^2D_{5/2}$ als Grenze. Aus $(3d)^9(4s)^2\,mf$ werden einige Linien beobachtet, die zu jeder der genannten Grenzen eine relativ scharfe Serie vermuten lassen.

Experimentelles. Zur Absorption wurde Mercks reinstes Präparat von Zink (etwa 2 g in linsenförmigen Stücken) ohne weitere Reinigung in

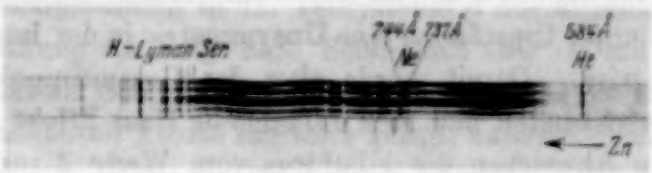


Fig. 1. Zn I b-Linien (hell) auf dem He-Kontinuum. Die hellen Querstriche sind durch Spaltfehler bewirkt, bei höheren Zn-Dampfdrucken scheiden sich Zn-Kristalle auf dem Spektrographenspalt ab.

das Absorptionsrohr der Apparatur gefüllt. Bei 350 bis 430° C, entsprechend Sättigungsdrucken von 0,014 bis 0,20 mm, erschienen auf dem He-Konti-

[1]) Vgl. die früheren Arbeiten dieser Reihe in der ZS. f. Phys. I. Allgemeiner Teil **86**, 495, 1933; II. Hg I^b **86**, 710, 1933; III. Cd I^b **87**, 19, 1933.

Tabelle 1. Zn I^b-Linien.

Int.	Wellenlänge Å	Wellenzahl cm^{-1}	Zuordnung	Grenze [1) 2)]	Effekt.-Quantenzahl (n^*)	Term
20	1109,1	90 160	$^1P_1$, 4 p	*A*	1,507	48 330
20	1055,8	94 729	$^3P_1$, 4 p	*B*	1,536	46 490
2	1049,8	95 256	$^3D_1$, 4 p	*B*	1,545	45 950
8	809,92	123 470	$^1P_1$, 5 p	*A*	2,703	15 018
6	793,85	125 968	$^3P_1$, 5 p	*B*	2,685	15 239
3	792,05	126 255	$^3D_1$, 5 p	*B*	2,709	14 952
6	765,60	130 617	$^1P_1$, 6 p	*A*	3,734	7 871
00	759,47	131 671	($^3P_1$?), 4 f	*A*	4,012	6 817
2	750,67	133 214	$^3P_1$, 6 p	*B*	3,705	7 993
1	749,91	349	$^3D_1$, 6 p	*B*	3,737	7 858
00	749,19	478	($^1P_1$?), 4 f	*B*	3,812	7 729
4	748,29	638	$^1P_1$, 7 p	*A*	4,757	4 850
00	746,33	989	($^3P_1$?), 5 f	*A*	4,939	4 499
2	739,72	135 185	$^1P_1$, 8 p	*A*	5,764	3 303
1	734,94	136 066	$^1P_1$, 9 p	*A*	6,731	2 422
3	733,72	292	$^3P_1$, 7 p	*B*	4,725	4 915
0	731,76	656	$^1P_1$, 10 p	*A*	7,740	1 832
0	729,61	137 060	$^1P_1$, 11 p	*A*	8,766	1 428
00	728,10	345	$^1P_1$, 12 p	*A*	9,79	1 144
1	725,25	883	$^3P_1$, 8 p	*B*	5,754	3 314
1	720,39	138 813	$^3P_1$, 9 p	*B*	6,784	2 384
0	717,48	139 377	$^3P_1$, 10 p	*B*	7,744	1 830
00	715,50	762	$^3P_1$, 11 p	*B*	8,714	1 445
00	713,99	140 059	$^3P_1$, 12 p	*B*	9,77	1 148

nuum gut entwickelte Absorptionsserien (Fig. 1). Bei 1000 Å sind die niedrigsten Serienglieder zu erwarten. Aufnahmen mit H_2 oder Ar als Lichtquelle zeigten das Vorhandensein von drei Absorptionslinien zwischen 1100 und 1000 Å.

Die Vermessung der Platten ergab die Wellenlängen der Tabelle 1.

Deutung. Die Anregung eines Valenzelektrons des Zn-Atoms erreicht mit seiner Abtrennung bei 9,35 Volt (entsprechend 1321 Å) ihre obere energetische Grenze. Darüber hinaus sind diskrete Terme lediglich für das Zn-Ion bekannt. Bei der Absorption wurden nun verhältnismäßig scharfe Linien beobachtet, es ist schon aus diesem Grunde nicht angängig, die oberen Terme als Funkenterme anzusehen. Denn solche könnten aus dem normalen Zinkatom nur durch Anregung eines Elektrons und gleichzeitige völlige Ablösung eines zweiten Elektrons entstehen. Linien aus Prozessen dieser Art dürften nicht scharf, sondern müßten sehr verwaschen sein, weil die Energie des wegfliegenden Elektrons nicht gequantelt ist und deshalb jeder

[1]) *A* bedeutet $^2D_{3/2}$ $(3\,d)^9$ $(4\,s)^2$ des Zn^+, liegt 138488 cm^{-1} über $^1S_0$ $(3\,d)^{10}$ $(4\,s)^2$ des Zn. — [2]) *B* bedeutet $^2D_{3/2}$ $(3\,d)^9$ $(4\,s)^2$ des Zn^+, liegt 141207 cm^{-1} über $^1S_0$ $(3\,d)^{10}$ $(4\,s)^2$ des Zn.

solcher Übergang die Natur eines „Grenzkontinuums" hat. Die Annahme eines solchen Doppelsprunges wird weiterhin dadurch widerlegt, daß die aufgefundenen Terme nicht das bekannte Dublettsystem des Zn^+ bilden.

Aus diesen Gründen ist es notwendig, auch die *oberen Zustände dem neutralen Zinkatom* zuzuschreiben.

Terme so hoher Energie könnten aus dem normalen Atom entstehen:

1. aus der simultanen Anregung der beiden Valenzelektronen,

2. aus der Anregung eines Elektrons, das fester gebunden ist als ein Valenzelektron, oder

3. aus der gleichzeitigen Anregung eines fester gebundenen Elektrons *und* eines Valenzelektrons.

Die Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten aus der Analyse der auftretenden Spektren lautet, daß — analog zum Hg- und Cd-Spektrum in diesem Wellenlängenbezirk — *ein* aus der abgeschlossenen $(3\,d)^{10}$-Schale angeregtes Elektron der Träger des Spektrums ist, also der Fall 2 vorliegt.

Anregungsschema. Das Funkenspektrum des Zinks (Zn II) ist von G. v. Salis[1]) und von Takahashi[2]) analysiert worden. Die relative Lage der tiefen Anregungszustände, bezogen auf den Grundzustand des Zinkions oder den des neutralen Zinkatoms, ist:

Term X	$Zn^+ (4\,s\,{}^2S) - X$ cm^{-1}	$Zn\,(4\,s^2\,{}^1S_0) - X$ cm^{-1}
$(3\,d)^{10}\,4\,s\;{}^2S_{1/2}$	0	75 766,8
$(3\,d)^{10}\,4\,p\;{}^2P_{1/2}$	48 480,18	124 247,0
$(3\,d)^{10}\,4\,p\;{}^2P_{3/2}$	49 353,71	125 120,5
$(3\,d)^9\,(4\,s)^2\;{}^2D_{5/2}$	62 721,21	138 488,0
$(3\,d)^9\,(4\,s)^2\;{}^2D_{3/2}$	65 440,27	141 207,1
$(3\,d)^{10}\,5\,s\;{}^2S_{1/2}$	88 435,81	164 202,6
$(3\,d)^{10}\,4\,d\;{}^2D_{3/2}$	96 908,03	172 674,8
$(3\,d)^{10}\,4\,d\;{}^2D_{5/2}$	96 958,81	172 725,6

Während $4\,s\,{}^2S_{1/2}$ des Zn^+ die Seriengrenze des Zn I ist, kommen für die hier untersuchten Absorptionsspektren die höheren Zn^+-Terme als Grenzen in Betracht.

---

[1]) G. v. Salis, Ann. d. Phys. **76**, 145, 1925. — [2]) Y. Takahashi, ebenda **3**, 27, 1929.

Nach Fall 1 würde die gleichzeitige Anregung der beiden Valenzelektronen dem Schema folgen:

$$\left.\begin{array}{l}(3d)^{10}(4s)^2 \rightarrow (3d)^{10}\,4p\,ms,\\ \text{oder} \rightarrow (3d)^{10}\,4p\,md,\end{array}\right\}\ \text{Grenze } (3d)^{10}\,4p,\ {}^2P\ (Zn^+)$$

$$\text{oder} \rightarrow (3d)^{10}\,5s\,mp,\ \text{Grenze } (3d)^{10}\,5s,\ {}^2S\ (Zn^+)$$

$$\text{oder} \rightarrow (3d)^{10}\,4d\,mp,\ \text{Grenze } (3d)^{10}\,4d,\ {}^2D\ (Zn^+).$$

Dabei ist also für ein Elektron $\Delta l = 1$, für das zweite $\Delta l = 0$ oder 2, insgesamt $\Delta L = 1$. Die *Grenzen aus Doppelsprüngen der möglichen Termserien* sind demnach *die* Zn II-*Terme* $4p\,{}^2P_{1/2,\,3/2}$, $5s\,{}^2S_{1/2}$ und $4d\,{}^2D_{3/2,\,5/2}$.

Die andere Möglichkeit Fall 2: Anregung *eines* „inneren" d-Elektrons, führt wegen $\Delta l = \pm 1$ zu dem Schema:

$$\begin{array}{lll}\text{Grundterm:} & (3d)^{10}(4s)^2 \rightarrow & \\ & \rightarrow (3d)^9(4s)^2\,4p & (3d)^9(4s)^2\,4f\\ & \rightarrow (3d)^9(4s)^2\,5p & (3d)^9(4s)^2\,5f\\ \text{Grenze:} & (3d)^9(4s)^2 & = (3d)^9(4s)^2 = {}^2D\ (Zn^+)\end{array}$$

Die Anregung eines *inneren Elektrons* muß *als Seriengrenze* die Konfiguration $(3d)^9(4s)^2$ besitzen, welche in *die Terme* ${}^2D_{5/2}$ *und* ${}^2D_{3/2}$ aufspaltet.

Eine Kombination der Anregung eines inneren plus jener eines Valenzelektrons, die wir oben unter 3 in Betracht gezogen hatten, würde zu Seriengrenzen führen, die *nicht Terme aus dem bekannten* Zn^+-Spektrum sind.

Zur Entscheidung zwischen den denkbaren Anregungsmöglichkeiten versuchen wir, die Energiewerte, die sich als obere Niveaus aus den Absorptionslinien ergeben, in Serien zu ordnen.

In der Tabelle 1 sind für die Termserien die Zn^+-Terme ${}^2D_{5/2}$ und ${}^2D_{3/2}$ der Konfiguration $(3d)^9(4s)^2$ als Grenzen angenommen worden. Es ergibt sich eine evidente Regelmäßigkeit in den effektiven Quantenzahlen und ferner eine Bestätigung des Termschemas des Palladiums, wie es auch bei Hg I[b] und Cd I[b] gefunden wurde.

Termschema. Bei der optischen Anregung der $(3d)^{10}$-Schale bleibt der Rumpf $(3d)^9$ als ${}^2D$ zurück. Die abgeschlossene $(4s)^2$-Schale bleibt unverändert, sie kann also aus der Betrachtung der Kopplungen ebenso ausgelassen werden wie die inneren unveränderten abgeschlossenen Schalen. Das angeregte Elektron wird wegen $\Delta l = \pm 1$ zu einem mp- oder mf-Elektron. Die gesamte Mannigfaltigkeit der Terme ist für diese Konfigurationen:

$d^9 s^2\,mp$: ${}^1P_1$, ${}^1D_2$, ${}^1F_3$; ${}^3P_{0,1,2}$, ${}^3D_{1,2,3}$, ${}^3F_{2,3,4}$.

$d^9 s^2\,mf$: ${}^1P_1$, ${}^1D_2$, ${}^1F_3$, ${}^1G_4$, ${}^1H_5$; ${}^3P_{0,1,2}$, ${}^3D_{1,2,3}$, ${}^3F_{2,3,4}$, ${}^3G_{3,4,5}$, ${}^3H_{4,5,6}$.

Von diesen Termen kämen für eine optische Kombination mit dem $^1S_0$-Grundterm im normalen (LS)-Kopplungsfall nur die $^1P_1$-Terme und schwächer die $^3P_1$-Terme in Frage. Unter der Annahme, daß bei der Anregung der $(3\,d)^{10}$-Schale (wie beim Palladium) eine (j, j)-Kopplung auftritt, kann der Grundzustand mit $J = 0$ (wegen $\Delta l = 0{,}1$, aber $0 \nrightarrow 0$ verboten) mit allen von den obengenannten Termen kombinieren, deren Quantenzahl J den Betrag 1 hat, also aus $d^9\,s^2\,mp$ mit $^1P_1$, $^3P_1$, $^3P_1$ und aus $d^9\,s^2\,mf$ mit $^1P_1$, $^3P_1$, $^3D_1$.

Nach dem von Hund zuerst[1]) abgeleiteten Kopplungsschema für die $d^9\,mp$-Terme des Pd, das sich an Hg I^b und Cd I^b bewährt hat, ist zu erwarten, daß die Terme $m\,^3P_1$ und $m\,^3D_1$ zur Grenze $(3\,d)^9\,(4\,s)^2\,^2D_{3/2}$ konvergieren, die Reihe $mp\,^1P_1$ zur niedrigeren Grenze $(3\,d)^9\,(4\,s)^2\,^2D_{5/2}$: die Grenzen liegen „verkehrt" und die Terme des Multipletts gleichfalls. Die aus der Anregung zu einem mf-Elektron entstehenden $m\,^3P_1$-Terme konvergieren zur Grenze $(3\,d)^9\,(4\,s)^2\,^2D_{5/2}$; die zu $(3\,d)^9\,(4\,s)^2\,^2D_{3/2}$ laufende mf-Serie bezeichnen wir — wie bei Hg I^b und Cd I^b — als $m\,^1P_1$, ohne dies besser beweisen zu können als durch die Wahrscheinlichkeit, daß diese Serie stärker zu erwarten ist als die dritte mögliche Serie $m\,^3D_1$, und den Befund, daß nur zwei Serien aus mf beobachtet wurden. Es würde dann ein regelrechtes mf-Multiplett vorliegen, das zu „verkehrten" Grenzen konvergiert[2]).

Die Zuordnung der beobachteten Terme zu den Einzelwerten von mp bzw. mf geschieht wieder nach dem Abschätzungsverfahren, das in Tabelle 2 durchgeführt ist. Der Vergleich der Terme des Zn I mit Zn I^b entspricht der Annahme, daß die Bindung eines Elektrons in einer mp- (oder mf-) Bahn an einen Rumpf $d^{10}\,s$ ungefähr mit der gleichen Energie erfolgt wie die Bindung in der gleichen Bahn an den Rumpf $d^9\,s^2$. Zu einem weiteren Vergleich ziehen wir den Rumpf $d^{10}\,s^2$ des nächsthöheren Elements heran, d. h. also, wir verfolgen die Beziehung unseres Spektrums zum Bogenspektrum des folgenden Elements (Gallium).

In der Tabelle 2 sind zuerst die Terme des Zn I-Spektrums aufgeführt, dann die neuen des Zn I^b und schließlich die Terme des Gallium I. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der beiden letzten Termreihen. Der Ersatz von $d^9\,s^2$ durch $d^{10}\,s^2$ des nächsthöheren Elements ist besser als jener durch $d^{10}\,s$, denn hier (Zn I^b—Zn I) liegt der Unterschied schon in den äußeren wirksamen Zonen des Atoms: es fehlt ein s-Elektron; dagegen im anderen

---

[1]) F. Hund, Linienspektren, S. 201. Berlin, Springer, 1927. — [2]) Vgl. F. Hund, ZS. f. Phys. **52**, 601, 1929.

Tabelle 2.

Vergleich der Zn I^b-Terme mit den entsprechenden der benachbarten Spektren[1]).

Leuchtelektron $m\,l$	Zn I $(3\,d)^{10}\,4\,s\;m\,l$		Zn I^b $(3\,d)^9\,(4\,s)^2\;m\,l$		Ga I $(3\,d)^{10}\,(4\,s)^2\;m\,l$	
$4\,p$	$^1P_1$	29 015,0	$^1P_1$	48 330	$P_{3/2}$	47 552,4
	$^3P_1$	43 260,36	$^3P_1$	46 490	$P_{1/2}$	48 378,5
$5\,p$	$^1P_1$	12 851,2	$^1P_1$	15 018	$P_{3/2}$	15 218,0
	$^3P_1$	14 488,50	$^3P_1$	15 239	$P_{1/2}$	15 326,0
$6\,p$	$^1P_1$	7 154,3	$^1P_1$	7 871	$P_{3/2}$	7 963,2
	$^3P_1$	7 682,24	$^3P_1$	7 993	$P_{1/2}$	8 004,3
$7\,p$	$^1P_1$	4 542,85	$^1P_1$	4 850	$P_{3/2}$	4 918,5
	$^3P_1$	4 780,84	$^3P_1$	4 915	$P_{1/2}$	4 930,4
$8\,p$	$^1P_1$	3 135,65	$^1P_1$	3 303		
	$^3P_1$	3 264,05	$^3P_1$	3 314		
$9\,p$	$^1P_1$	2 292,1	$^1P_1$	2 422		
	$^3P_1$	2 370,45	$^3P_1$	2 384		
$10\,p$	$^1P_1$	1 749,4	$^1P_1$	1 832		
			$^3P_1$	1 830		
$11\,p$			$^1P_1$	1 428		
			$^3P_1$	1 445		
$12\,p$			$^1P_1$	1 144		
			$^3P_1$	1 148		
$4\,f$	$^3F_3$	6 927,5	($^3P_1$?)	6 817		
			($^1P_1$?)	7 729		
$5\,f$	$^3F_3$	4 438,6	($^3P_1$?)	4 499		

Falle (Zn I^b—Ga) sind die gleichen s^2-Elektronen vorhanden, und der Unterschied liegt erst in der tieferen Schale, wo ein d-Elektron fehlt, dessen Feld viel eher durch die um 1 erhöhte Kernladungszahl kompensiert wird. Die Bindungsfestigkeit eines äußeren p-Elektrons zeigt infolgedessen in diesem Falle viel ähnlichere Beträge.

Die Aufspaltungsbeträge $\Delta\nu$ der beiden $m\,P$-Terme sind in Zn I am größten, in Zn I^b noch etwa zweimal so groß als in Ga I. (In den früheren Vergleichen waren die Aufspaltungsbeträge bei Hg I^b—Tl I und Cd I^b—In I sehr ähnlich.)

Aus der Tabelle 2 geht hervor, daß eine völlig eindeutige Zuordnung m, p und f für die Einzelterme möglich ist. Die Unterscheidung der Serien

[1]) Zn I und Ga I nach Paschen-Götze, Seriengesetze. Berlin, J. Springer, 1922.

nach Russell-Saunders-Symbolen $m\,^1P_1$, $m\,^3P_1$ und $m\,^3D_1$ ist leicht zu treffen, da die $m\,^3D_1$-Serie viel schwächer ist (drei Glieder) als die beiden anderen Serien (je neun Glieder). Da die schwache Serie zu $^2D_{3/2}$ konvergiert, muß die zu $^2D_{5/2}$ laufende $m\,^1P_1$ sein[1]), und die zweite zu $^2D_{3/2}$ ist $m\,^3P_1$. Gestützt wird dieser Schluß noch durch den Befund, daß die $m\,^3D_1$-Terme

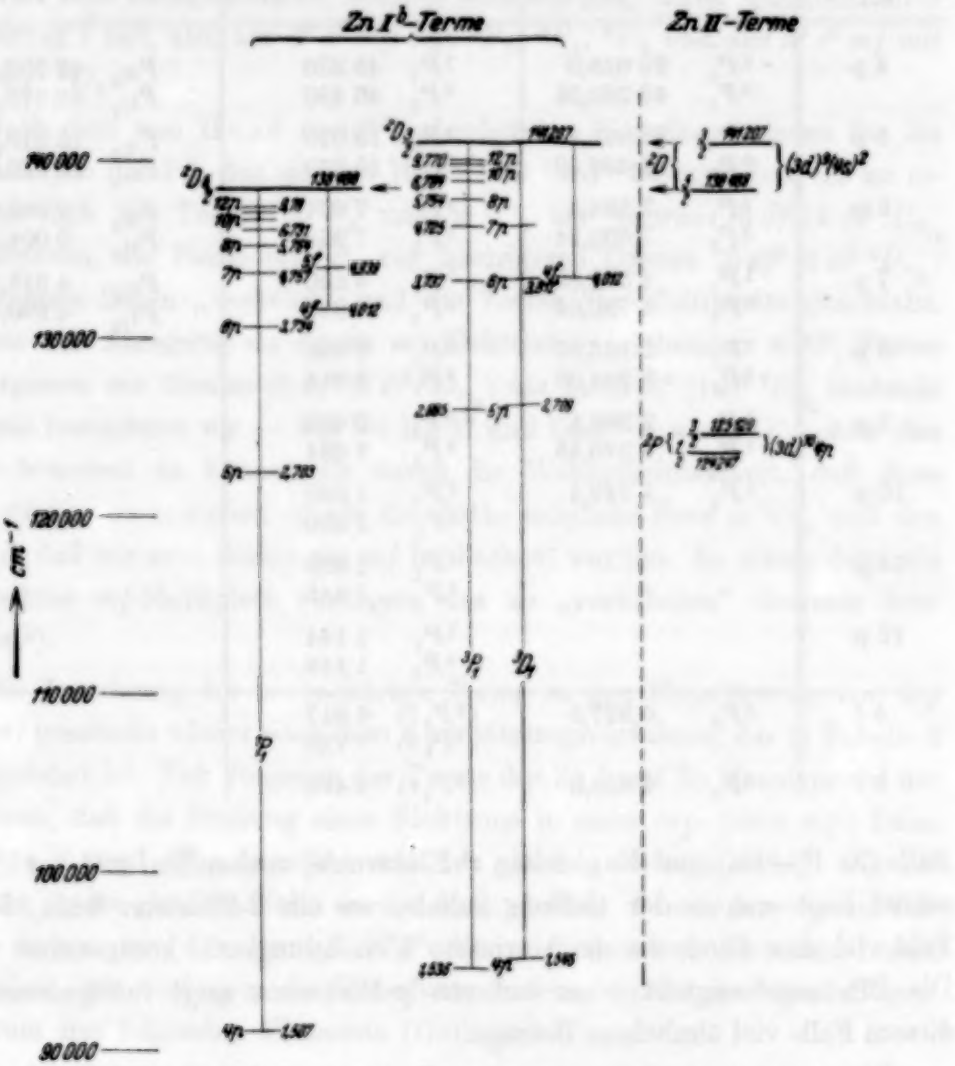


Fig. 2. Schema der Terme des Zn Ib, die durch Absorption vom Zn-Grundterm $(3\,d)^{10}(4\,s)^2$ erreicht werden. Die Zahlen in cm^{-1} sind auf diesen als Nullpunkt bezogen. Rechts sind die im gleichen Energiebereich liegenden Terme des Zn+ eingetragen. Die Zahlen neben den Termen sind die effektiven Quantenzahlen.

stets oberhalb des $m\,^3P_1$-Terms aus der gleichen Konfiguration liegen — daß also das Multiplett „verkehrte" Termordnung mit $m\,^1P_1$ am tiefsten und $m\,^3D_1$ am höchsten aufweist —, gemäß der Hundschen Theorie der Zuordnung zu Grenzen.

[1]) Vgl. Fig. 3a und 3b in Teil II.

Weiterhin sind die tiefsten P-Terme sehr stark verbreitert, da sie als „ungerade" $(3\,d)^9\,(4\,s)^2\,m\,p\,{}^{1,3}P_1^0$-Terme in das Kontinuum oberhalb der „ungeraden" $(3\,d)^{10}\,4\,s\,m\,p\,{}^{1,3}P_1^0$-Terme des Zn I-Spektrums zerfallen können. Dagegen sind die ungeraden $(3\,d)^9\,(4\,s)^2\,m\,p\,{}^3D_1^0$-Terme recht scharf, weil ihr Zerfall durch Autoionisation in das Kontinuum oberhalb der geraden $(3\,d)^{10}\,4\,s\,m\,d\,{}^3D_1$-Terme des Zn I nur sehr selten erfolgt. Dieser Befund stützt einerseits die Regeln von Shenstone[1]) für die Autoionisation, andererseits die richtige Bezeichnung der aufgefundenen Serien.

In der Tabelle 1 ist die Zuordnung der Linien nach diesem Schema durchgeführt. Das gesamte Schema und die Zahl der Serien zu den Konvergenzgrenzen sprechen für eine (j,j)-Kopplung und für die Richtigkeit der Annahme, daß an *der Entstehung dieser Spektren keines der Valenzelektronen beteiligt* ist, sondern daß im normalen Zinkatom *lediglich ein Elektron aus einer inneren Schale angeregt* wird.

Die Fig. 2 gibt ein Bild des Schemas der so gewonnenen Terme und ihre Lage zum bekannten Schema des Zn II wieder. In der Tabelle 3 sind die beobachteten Linienserien und die charakteristischen Werte für die oberen Zustände der Absorption zusammengestellt.

Tabelle 3. Serien des Zn Ib.

$(3\,d)^{10}\,(4\,s)^2\,{}^1S_0 \rightarrow (3\,d)^9\,(4\,s)^2\,m\,p\,{}^1P_1^0$

[Grenze $\rightarrow$ $Zn^+\,(3\,d)^9\,(4\,s)^2\,{}^2D_{5/2} = 138488\ cm^{-1}$].

m:	4	5	6	7	8
λ	1109,1	809,92	765,60	748,29	739,72
ν	90 160	123 470	130 617	133 638	135 185
$m\,p$ . .	48 330	15 018	7 871	4 850	3 303
n^* . . .	1,507	2,703	3,734	4,757	5,764

m:	9	10	11	12
λ	734,94	731,76	729,61	728,10
ν	136 066	136 656	137 060	137 345
$m\,p$ . . .	2 422	1 832	1 428	1 144
n^* . . .	6,731	7,740	8,766	9,79

[1]) A. G. Shenstone, Phys. Rev. (2) **38**, 873, 1931.

$(3\,d)^{10}\,(4\,s)^2\,{}^1S_0 \rightarrow (3\,d)^9\,(4\,s)^2\,mp\,{}^3P_1^0$

[Grenze $\rightarrow$ $Zn^+\,(3\,d)^9\,(4\,s)^2\,{}^2D_{3/2} = 141207\ cm^{-1}$].

m:	4	5	6	7	8
λ	1055,8	793,85	750,67	733,72	725,25
ν	94 720	125 968	133 214	136 292	137 883
$m\,p$ . . .	46 490	15 239	7 993	4 915	3 314
n^* . . .	1,536	2,685	3,705	4,725	5,754

m:	9	10	11	12
λ	720,39	717,48	715,50	713,99
ν	138 813	139 377	139 762	140 059
$m\,p$ . . .	2 384	1 830	1 445	1 148
n^* . . .	6,784	7,744	8,714	9,77

$(3\,d)^{10}\,(4\,s)^2\,{}^1S_0 \rightarrow (3\,d)^9\,(4\,s)^2\,mp\,{}^3D_1^0$

[Grenze $\rightarrow$ $Zn^+\,(3\,d)^9\,(4\,s)^2\,{}^2D_{3/2} = 141207\ cm^{-1}$].

m:	4	5	6
λ	1049,8	792,05	749,91
ν	95 256	126 255	133 349
$m\,p$ . . .	45 950	14 952	7 858
n^* . . .	1,545	2,709	3,737

$(3\,d)^{10}\,(4\,s)^2\,{}^1S_0 \rightarrow (3\,d)^9\,(4\,s)^2\,mf\,({}^3P_1^0?)$

[Grenze $\rightarrow$ $Zn^+\,(3\,d)^9\,(4\,s)^2\,{}^2D_{3/2} = 138488\ cm^{-1}$].

m:	4	5
λ	759,47	746,33
ν	131 671	133 989
$m\,p$ . .	6 817	4 499
n^* . . .	4,012	4,939

$(3\,d)^{10}\,(4\,s)^2\,{}^1S_0 \rightarrow (3\,d)^9\,(4\,s)^2\,mf\,({}^1P_1^0?)$

[Grenze $\rightarrow$ $Zn^+\,(3\,d)^9\,(4\,s)^2\,{}^2D_{3/2} = 141207\ cm^{-1}$].

m:	4
λ	749,91
ν	133 478
$m\,p$ . . .	7 729
n^* . . .	3,812

Anhang:

Vergleich der Terme und ihrer Werte in Hg I^b, Cd I^b *und* Zn I^b.

Lediglich in Hg I^b liegt ein (oberer) Term der Absorptionsserien aus der Anregung der $(d)^{10}$-Schale innerhalb des diskreten Spektrums; dort ist die Grenze dieser Serien besonders niedrig über der normalen Ionisierungsspannung gelegen. Alle anderen Terme liegen oberhalb des diskreten Spektrums.

Die relative Lage der Terme ordnet sich stets zum gleichen Schema: Zur Grenze $d^9\,s^2\,{}^2D_{3/2}$ läuft eine Reihe $m\,{}^1P_1^0$, zur höheren Grenze $d^9\,s^2\,{}^2D_{5/2}$ laufen $m\,{}^3P_1^0$ und $m\,{}^3D_1^0$, wobei $m\,{}^3D_1^0$ stets etwas höher liegt.

Für die Terme aus $d^9\,s^2\,mf$ werden nur zwei Serien gefunden, zu jeder Grenze einer; eine Bezeichnung kann nicht mit Sicherheit gegeben werden.

Die Grenzkontinua für die Bogenspektren der Elemente machen sich auf den Absorptionsaufnahmen kaum bemerkbar; die Intensität der neuen Absorptionslinien überschreitet die Intensitäten der Kontinua um mehrere Zehnerpotenzen. Deshalb ist zu erwarten, daß auch in den Formeln für den Dispersionsverlauf dieser Metalldämpfe im Ultraviolett die Absorptionsstellen der stärksten 1^b-Linien eine größere Bedeutung finden werden als die Seriengrenzen der Bogenspektren.

Nur die ${}^{3,1}P_1^0$-Terme, die dicht über der Seriengrenze liegen, sind sehr diffus, die höheren werden schnell scharf. Es bestätigen sich damit die Regeln von Shenstone. Auffallend ist es, daß dadurch den Termen Symbole gemäß einer (LS)-Kopplung zugeordnet werden können, obgleich die energetische Lage der Terme reine (jj)-Kopplung vermuten läßt. Allerdings zeigt auch der tiefste Term in Hg $1^b\,(6\,p\,{}^1P_1^0)$ ausgesprochen die Natur eines Singulett- und P-Terms an den Störungen[1]), die er im diskreten Spektrum bewirkt. Es ist also zur Beschreibung mancher Wirkungen (Störungen, Autoionisation) zweckmäßig, Terme noch mit (LS)-Symbolen zu bezeichnen, die — ihrer energetischen Lage nach beurteilt — gemäß (jj) gekoppelt sind. Dies kann als ein Notbehelf dafür aufgefaßt werden, daß die wahren Kopplungsverhältnisse komplizierter sind und daß für diese intermediären Fälle noch keine Nomenklatur entwickelt ist.

Ob in diesen Serien oberhalb der Grenze Störungen aus anderen Konfigurationen auftreten, kann infolge der geringen Beobachtungsdaten (nur Terme mit $J = 1$ treten auf und die Meßgenauigkeit ist nicht hoch) nicht entschieden werden. Starke Störungen wurden nicht gefunden. Insbesondere bewirkt auch in den Serien zur oberen Grenze ${}^2D_{3/2}$ das Passieren der Funkenterme ${}^2D_{5/2}$ keine neue Diffusität, auch anschließend an die Funkenterme ${}^2P_{1/2,\,3/2}$ wird keine solche beobachtet, obgleich diese die Grenzen einiger Serien gleicher Symmetrie aus der gleichzeitigen Anregung der beiden Valenzelektronen bilden.

Die Terme $d^9 s^2 m p$ werden in ihrem Werte gut durch die Terme $d^{10} s^2 m p$ angenähert: *Das 1^b-Spektrum kann aus dem Bogenspektrum des im peri-*

[1]) A. G. Shenstone u. H. N. Russell, Phys. Rev. (2) **39**, 415, 1932; vgl. auch H. Beutler, ZS. f. Phys. **84**, 289, 1933.

odischen System folgenden Elements abgeschätzt werden, wenn die Grenzen der Serien aus dem Funkenspektrum bekannt sind. Besonders gilt dies für die hohen Terme. Weniger gut gelingt die Berechnung mit Hilfe des Bogenspektrums des gleichen Elements.

Die Ursache dafür ist aus dem Vergleich der Rumpfstrukturen erkennbar: der I^b-Term $d^9 s^2 ml$ unterscheidet sich von dem Term $d^{10} sml$ des Bogenspektrums des gleichen Elements in der äußeren Gruppe (s^2 statt s) *und* in der nächsten Gruppe (d^9 statt d^{10}), dagegen von dem Term $d^{10} s^2 ml$ im Bogenspektrum des im periodischen System folgenden Elements *nur* in der d-Gruppe (d^9 statt d^{10}, dagegen beide Male s^2). Die um 1 höhere Kernladung im nächsten Element ist durch das zusätzliche Elektron kompensiert. Das Feld um die Rumpfformen $d^9 s^2$ und $d^{10} s^2$, welches ein Elektron ml vorfindet, ist also in beiden Fällen nahezu gleich.

Man wird deshalb auch für die Termserien der I^b-Spektren mit $l = s$ oder d, die wir nicht in Absorption erhalten, gute Abschätzungen durchführen können, die bis auf die Beträge aus den Multiplettaufspaltungen genau sind.

Aus den Tabellen[1]) ist zu ersehen, daß ganz allgemein die Werte der $d^9 s^2 mp\,^3P_1$-Terme größer sind als die der $d^9 s^2 mp\,^1P_1$-Terme (für gleiches m, jeder Term auf seine Grenze bezogen). Dies ist das gleiche Verhalten wie in den entsprechenden $d^{10} s\,mp\,^3P_1$- und $^1P_1$-Termen des Bogenspektrums, die Aufspaltungsbeträge sind in den I^b-Spektren geringer, da nur die magnetische Wechselwirkung auftritt (wie beim Hg I^b beschrieben).

Für die tiefen Terme macht sich eine Besonderheit geltend:

In Hg I^b bleibt die Reihenfolge erhalten: $6p\,^3P_1 > 6p\,^1P_1$.
In Cd I^b sind beide Terme nahezu gleich: $5p\,^3P_1 \simeq 5p\,^1P_1$.
In Zn I^b ist die Reihenfolge verkehrt: $4p\,^3P_1 < 4p\,^1P_1$,
dagegen schon: $(5p\,^3P_1 > 5p\,^1P_1$.

Dieser Befund könnte auf Störungen zurückzuführen sein:

1. Durch das Kontinuum über der normalen Seriengrenze. Das Verhalten, das aus der größeren oder geringeren Nähe der I^b-Terme beim Bogenspektrum zu erwarten wäre, ist ein ganz anderes. Für die beiden tiefen Zn-Terme wäre eher das entgegengesetzte Verhalten wahrscheinlich.

2. Durch die im gleichen Gebiet liegenden Terme aus der gleichzeitigen Anregung der beiden Valenzelektronen. Da aber keine Autoionisation der I^b-Terme stattfindet, die dicht über den Grenzen der Serien aus der An-

[1]) Tabelle 2 in Teil II, III und IV (l. c.).

regung von zwei Elektronen liegen, ist es schwer einzusehen, weshalb die diskreten Terme aus zwei angeregten Elektronen starke Störungen bewirken sollen. Außerdem liegen diese Terme in dem kritischen Gebiet schon sehr dicht, wodurch starke Verschiebungen erschwert werden.

Es ist also sehr unwahrscheinlich, daß äußere Ursachen diese Umkehrung beim Zn bewirken. Es sei die Vermutung ausgesprochen, daß eine Resonanzaufspaltung vorliegt: Die Richtung der Abweichung des Zn I^b (im Vergleich zu Hg I^b) liegt in dem Sinne einer Vergrößerung des Abstandes der beiden Terme $^3P_1$ und $^1P_1$ (wobei die Aufspaltung der Grenzen bei der wahren Termlage berücksichtigt ist).

Das bedeutet, daß im Zn I^b eine Austauschresonanz zwischen der $(3\,d)^9$-Schale und dem durch die $(4\,s)^2$-Schale abgeschirmten 4 p-Elektronen stattfindet, während diese in dem analogen Cd I^b-Term $(4\,d)^9\,(5\,s)^2\,5\,p$ und noch mehr in Hg I^b $(5\,d)^9\,(6\,s)^2\,6\,p$ zu vernachlässigen ist und in den höheren $m\,p$-Termen aller dieser Serien ganz zurücktritt.

Herrn Geheimrat Haber sei für die Ermöglichung dieser Arbeit bestens gedankt, ebenso Herrn Präsidenten Paschen für sein dauerndes förderndes Interesse.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

Über Absorptionsspektren aus der Anregung innerer Elektronen [1]).

V. Das Dublett im Kalium-Dampf bei 660 Å aus der Anregung der $(3p)^6$-Schale. (KI^b-Resonanz-Linien.)

Von **H. Beutler** und **K. Guggenheimer** in Berlin-Dahlem.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 29. Oktober 1933.)

Auf dem He-Kontinuum als Hintergrund wird in K-Dampf die Absorption zweier Linien bei 660 Å beobachtet. Die Entstehung dieses Dubletts wird dem Übergang $^2S_{1/2}\,(3p)^6\,4s \rightarrow {}^2P_{1/2,\,3/2}\,(3p)^5\,(4s)^2$ zugeschrieben; es liegen die längstwelligen Linien des K I^b-Spektrums vor, nach der Röntgennomenklatur M_2-Absorptionslinien.

Experimentelles. Zur Untersuchung der Lichtabsorption im Gebiet von 1200 bis 600 Å wurde Kalium-Metall (Kahlbaum) durch mehrfache Destillation im Vakuum von Gasen befreit und direkt in die Apparatur hineindestilliert. Im Absorptionsrohr von 25 cm Länge wurden Dampfdichten von 0,03 bzw. 0,4 mm (entsprechend den Sättigungsdrucken bei

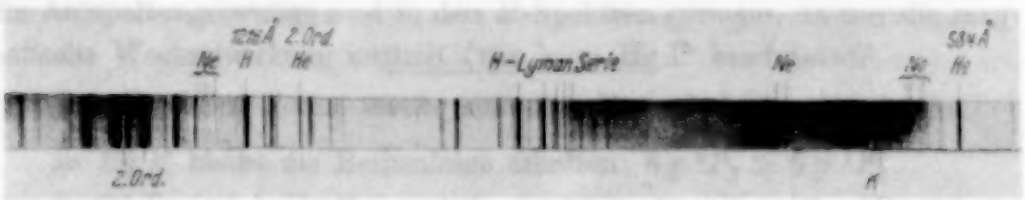


Fig. 1. K I^b Linien in Absorption (hell) auf dem He_2-Kontinuum.

237 und 311° C) angewendet. Die Aufnahmen zeigten lediglich zwei starke Absorptionslinien bei 650 Å, die gegen die Ne I-Emissionslinien vermessen wurden. In der Reproduktion sind die Linien erkennbar (Fig. 1).

Deutung. Die beiden Absorptionslinien entsprechen Übergängen vom Grundzustand des *K*-Atoms zu oberen Termen, die bei etwa 150000 cm^{-1} weit über der Seriengrenze des K I-Bogenspektrums (35006 cm^{-1}) liegen. Es ist also unmöglich, die oberen Terme der Absorptionslinien aus der Anregung des Valenzelektrons zu erklären.

---

[1]) Vgl. die früheren Arbeiten dieser Reihe in der ZS. f. Phys.: I. Allgemeiner Teil **86**, 495, 1933; II. Hg I^b **86**, 710, 1933; III. Cd I^b **87**, 19, 1933; IV. Zn I^b **87**, 176, 1933.

Die Annahme der Anregung eines fester gebundenen Elektrons ist also notwendig. Gemäß der Konfiguration der Kaliumhülle $(1s)^2\,(2s)^2\,(2p)^6\,(3s)^2\,(3p)^6\,4s$ ist zunächst an die Anregung der $(3p)^6$-(Argon)-Schale zu denken: Diese Annahme ist hinreichend zur Deutung der Absorptionslinien, kann aber an den zwei isolierten K-Linien bei 650 Å nicht streng bewiesen werden. Erst die später beschriebenen Untersuchungen der analogen Rb- und Cs-Spektren liefern diesen Beweis aus der Analyse der Systeme von etwa 50 Absorptionslinien.

Die optische Anregung der $(3p)^6$-Schale läßt im K-Atom als längstwellige Linien $(3p)^6\,4s \to (3p)^5\,(4s)^2$ oder $\to (3p)^5\,4s\,3d$ erwarten, wobei die $(3p)^5$-Schale als $^2P_{3/2}$- oder $^2P_{1/2}$-Rumpf zurückbleiben kann. Höhere Anregung eines Elektrons aus $(3p)^6$ führt schließlich zu dessen Ablösung bei der Seriengrenze $(^2P_{3/2,\,1/2})\,4s$, d. h. zur Termgruppe $(3p)^5\,4s\,^{3,1}P$ des K^+, die aus dem Funkenspektrum (K II) bekannt ist[1]).

Die beiden niedrigsten Glieder der Serien, welche zu diesen Grenzen konvergieren, liegen in den beobachteten Absorptionslinien vor. Aus der Gruppierung $(3p)^5\,(4s)^2$ sind lediglich zwei Terme zu erwarten, da für die beiden $(4s)$-Elektronen nach dem Pauli-Prinzip nur die antiparallele Stellung $[(4s)^2 = {}^1S_0]$ möglich ist. So entstehen aus $(3p)^5\,(4s)^2$ die Terme $^2P_{1/2}$ und $^2P_{3/2}$. Dagegen sind von der Konfiguration $(3p)^5\,4s\,3d$ durch optischen Übergang vom $^2S_{1/2}$-Grundzustand des Kaliums elf Terme, die dicht benachbart liegen, erreichbar (wie unten beim Cs ausführlich abgeleitet wird).

Es ist also plausibel, die gefundene Gruppe von zwei Linien dem Übergang $^2S_{1/2}\,(3p)^6\,4s \to {}^2P_{1/2,\,3/2}\,(3p)^5\,(4s)^2$ zuzuordnen, weil zu dieser gerade (siehe oben) zwei Übergänge theoretisch möglich sind.

Diese Dublettaufspaltung steht in enger Beziehung zu den Halogenatomen. Im Cl-Termschema entstammt der Grundterm ^2P der Konfiguration $(3p)^5$; er bildet das „verkehrte" Dublett $^2P_{3/2}$ und $^2P_{1/2}$ ($^2P_{3/2}$ tieferliegend)[2]). Unser neuer Kaliumterm entsteht aus dieser Schale, wenn eine abgeschlossene $(4s)^2$-Schale zugefügt wird (und die Kernladung um + 2 vermehrt wird). Vermutlich wird dadurch die relative Lage von $^2P_{1/2}$ zu $^2P_{3/2}$ nicht verändert und auch $K\,(3p)^5\,(4s)^2$ bildet ein verkehrtes Dublett mit tieferliegendem $^2P_{3/2}$ (als $^2P_{1/2}$).

Diese Vermutung wird durch die Lage der Seriengrenzen bestätigt. $(3p)^5\,4s$ bildet im K II [dem Argon-Bogenspektrum[3]) entsprechend] eine

[1]) I. S. Bowen, Phys. Rev. (2) **31**, 497, 1928. — [2]) Vgl. F. Hund, Linienspektren, S. 127, Berlin, J. Springer, 1927. — [3]) K. W. Meissner, ZS. f. Phys. **40**, 839, 1927; E. Rasmussen, ebenda **75**, 695, 1932.

Termgruppe, die als $^{3,1}P$ bezeichnet werden kann, in der aber schon (jj)-Kopplung vorherrscht. Von dieser Gruppe gehören die beiden niedrigen ($^3P_2$ und $^3P_1$) zu $(3\,p)^5_{3/2}\,4\,s$, die höheren ($^3P_0$ und $^1P_1$) zu $(3\,p)^5_{1/2}\,4\,s$. Bei der Zufügung eines weiteren $4\,s$-Elektrons werden aus diesen vier Termen nur zwei Terme gebildet, von denen nach den obigen Ableitungen der tiefere Term zu den niedrigeren, der höhere Term zu den höheren Seriengrenzen gehört; nur bei dieser Zuordnung werden Überschneidungen der Termserien mit gleichem j vermieden.

Der Beweis für die richtige Benennung der beiden Absorptionslinien ist aus ihrer exakten Analogie zu den unten beschriebenen Spektren des Rb und Cs zu ersehen.

Tabelle 1. K I^b-Resonanzlinien.

Intensität	Wellenlänge in Å	Wellenzahl in cm^{-1}	Oberer Term	Grenze in cm^{-1}	n^*	Term in cm^{-1}
10	662,38	150 970	$(3\,p)^5\,(4\,s)^2\,{}^2P_{3/2}$	$^3P_2$: 197 511	1,536	46 541
6	653,31	153 066	$(3\,p)^5\,(4\,s)^2\,{}^2P_{1/2}$	$^1P_1$: 201 465	1,506	48 399

In der Tabelle 1 sind die Linien verzeichnet. Die Grenzen, zu denen ihre Serien nach der Hundschen Theorie konvergieren, sind die Terme $^3P_2$ und $^1P_1$ in K^+ (s_5 und s_2 in der Bezeichnung nach Paschen), deren Zahlenwerte in Spalte 5 von dem Grundzustand des neutralen Kaliumatoms an gerechnet sind. Auf diese beiden als Grenzen (= 0) sind die Termzahlen (Spalte 7) und die effektiven Quantenzahlen (Spalte 6) bezogen.

In Emission sind diese Linien noch nicht beobachtet worden; Millikan und Bowen[1]) fanden etwa 40 andere Linien des K im Gebiete 900 bis 300 Å auf, die also wahrscheinlich sämtlich Funkenlinien sind.

Die Beziehung dieser Termwerte in K I^b zu den analogen in K I und Ca I ergibt folgendes Bild:

Tabelle 2. Vergleich der K I^b-Terme mit den benachbarten Spektren.

Rumpf:	K I	K I^b	Ca I
	$(3\,p)^6$	$(3\,p)^5\,4\,s$	$(3\,p)^6\,4\,s$
$+\,4\,s$	35 006	46 541 48 399	49 305
$+\,3\,d$	13 470		27 455

[1]) R. A. Millikan u. I. S. Bowen, Phys. Rev. (2) **23**, 1, 1924

Die Bindungsfestigkeit eines 4 s-Elektrons an $(3\,p)^5\,4\,s$ ist wieder nahezu gleich der eines solchen an $(3\,p)^6\,4\,s$ des nächsthöheren Elements. Aus dem Vergleich mit den viel kleineren D-Termen in K I und Ca I scheidet die Möglichkeit aus, daß unsere K I^b-Terme als $(3\,p)^5\,4\,s\,3\,d$ aufzufassen sind.

Es zeigt sich wiederum die *nahe energetische Übereinstimmung zwischen einem I^b-Spektrum und dem Bogenspektrum des folgenden Elements.* Da die Verschiedenheit für die tiefsten Terme relativ am größten ist, können die höheren, außerhalb unseres Spektralgebietes liegenden K I^b-Terme mit einer Genauigkeit abgeschätzt werden, welche die zu erwartenden Absorptionslinien auf 1% in der Wellenlänge bestimmt. Für die $(3\,p)^5 4\,s\,m\,d$-Terme bleibt allerdings noch eine Ungenauigkeit infolge der Aufspaltungen dieser Multiplette offen, für deren Größe ein Bild aus den Abständen der Terme aus $(3\,p)^5 m\,d$ in K II gewonnen werden kann; in Rb I^b und Cs I^b wird dieses Verfahren zur Identifizierung von Termen angewendet werden.

Herrn Geheimrat Haber sei für die Ermöglichung dieser Arbeit, Herrn Präsident Paschen für sein förderndes Interesse bestens gedankt.

(Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Ultrarote Absorption von organischen Substanzen. III.

Von **Albert Roth** in Bonn.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 1. November 1933.)

Es werden folgende 11 Flüssigkeiten auf ihre Absorption im Gebiete 0,8 bis 2,6 μ untersucht: Propylchlorid, Propylbromid, Isopropyljodid, Ameisensäure, Methylformiat, Äthylformiat, Benzotrichlorid, Benzoylchlorid, Methylbenzoat, Anisol, Anisaldehyd. Die Mehrzahl dieser Substanzen war in diesem Gebiete noch nicht gemessen. Für die wesentlichsten Ergebnisse sei auf die Bandentafel nebst erklärendem Text verwiesen.

Die Absorptionskurven organischer Substanzen im nahen Ultrarot werden bekanntlich um so komplizierter, je größer die Anzahl der Gruppen innerhalb des absorbierenden Moleküls ist. Die Gestalt des Moleküls dagegen hat weniger Einfluß auf die Absorptionskurven. Deshalb nahm man an, daß die verschiedenen Absorptionsbanden im kurzwelligen Gebiet vornehmlich zurückzuführen sind auf Schwingungen gewisser Atompaare innerhalb des Moleküls. So lassen sich in vielen Fällen die gefundenen Banden eindeutig bestimmten Radikalen der untersuchten Substanz zuordnen. Eine Anzahl solcher Radikalbanden ist in nachstehender Tabelle 1 zahlenmäßig zusammengestellt; davon sind die fett gedruckten Banden auch im Ramanspektrum gefunden worden.

Tabelle 1. (Wellenlänge in μ.)

C—$H_{al.}$	**6,90**	**3,45**	2,30	1,73	1,40	1,20	1,02	0,92	
C—$H_{arm.}$	6,75	**3,25**	2,18	1,68	1,40	1,15	1,02	0,85	
N—H	6,25	**2,80—3,05**	2,01—2,03		1,47—1,55		1,21—1,23		1,03—1,06
C=O	8,30	**5,80**	2,90	2,15	1,90—2,00		1,45	1,23	1,16	0,97
O—H	**3,01—3,05**		1,55	1,025					
S—H	**3,80—3,90**		1,99—2,00						

Literatur zur Tabelle 1.

C—H

L. Puccianti, Cim. **11**, 141, 1900. — W. W. Coblentz, Astrophys. Journ. **20**, 207, 1904; Pub. of the Carnegie Institution Nr. 35, 1905. — V. Henri, Etudes de Photochemie, Paris 1919. — W. W. Coblentz, Scient. Pap. Bur. Stand. Nr. 418, 1921. — J. W. Ellis, Journ. Opt. Soc. Amer. **8**, 1, 1924; Phys. Rev. **23**, 48, 1924. — L. Marton, ZS. f. phys. Chem. **117**, 97, 1925. — G. B. Bonino, Gaz. chim. ital. **55**, 335 und 348, 1925. — J. W. Ellis, Phys. Rev. **27**, 298, 1926; **28**, 25, 1926; Proc. Nat. Acad. Sci. **13**, 202, 1927.

N—H

F. K. Bell, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 2192 und 3009, 1925; **48**, 813 und 818, 1926. — E. O. Salant, Proc. Nat. Acad. Amer. **12**, 74, 1926; Nature **119**, 926, 1927. — J. W. Ellis, Journ. Amer. Chem. Soc. **49**, 347, 1927. — F. K. Bell, ebenda **49**, 1837, 1927. — J. W. Ellis, ebenda **50**, 685, 1928.

C = O

W. W. Coblentz, Pub. of the Carnegie Inst. Nr. 35, 1905. — P. I. Spence, Astrophys. Journ. **39**, 243, 1914. — J. K. Marsh, Phil. Mag. **49**, 1206, 1925. — V. Henri, Etudes de Photochem., Paris 1919. — J. Lecomte, C. R. **180**, 1481, 1925. — A. W. Smith u. C. E. Boord, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 1512, 1926. — W. H. Bennett u. F. Daniels, ebenda **49**, 50, 1927. — J. W. Ellis, ebenda **51**, 1384, 1929.

O—H

J. W. Sappenfield, Phys. Rev. **31**, 1131, 1928; **33**, 37, 1929. — E. K. Plyler u. Th. Burdine, ebenda **35**, 605, 1930. — W. Weniger, ebenda **31**, 388, 1910.

S—H

F. K. Bell, Phys. Rev. **60**, 1749, 1927. — J. W. Ellis, Journ. Amer. Chem. Soc. **50**, 2113, 1928.

Die Untersuchungen wurden ausgeführt mit einem im hiesigen Institut gebauten Prismenspektrometer[1]). Das benutzte Quarzprisma hatte einen brechenden Winkel von 44° 59′ 26″. Als Lichtquelle diente ein mit 0,9 Amp. und 132 Volt betriebener Nernstbrenner.

Die Schichtdicken variierten zwischen 20 und 1 mm. Für sehr stark absorbierende Substanzen wurden Glasplatten in die Absorptionströge gelegt. Dadurch wurden Schichtdicken bis zu 0,16 mm erzielt. Die Berechnung der Absorptionskoeffizienten erfolgte aus der Gleichung $J = J_0 \cdot 10^{-kd}$. Nach Berücksichtigung der Reflexionsverluste wurden die sich ergebenden Werte für kd im kurzwelligen Gebiet auf 10 bzw. 5 mm und im längerwelligen auf 1 mm umgerechnet und dann zwischen den gefundenen Werten graphisch gemittelt. So bestehen die Kurven immer aus zwei Teilen, die den in den Figuren angegebenen Schichtdicken d entsprechen. Jede untersuchte Substanz wurde in verschiedenen Schichten viermal alternierend durchgemessen. Der Abstand der Meßpunkte betrug 3 Trommelteile gleich 15,95″. Da die Spaltbreite $^1/_{10}$ mm = 36,53″ betrug, lagen also immer zwei Meßpunkte auf dem Spalt. Als Eichnormale wurde die von Barnes und Fulweiler mit dem 6 Fuss-Gitter und einer Thalofidezelle gemessene Benzolbande bei 1,1409 μ verwandt. Sie wird mit einer

[1]) G. Buss, ZS. f. Phys. **82**, 445 bis 460, 1933.

Genauigkeit von 0,001 μ angegeben und zeigte sich gut reproduzierbar. Um einen etwaigen Fehler der Apparatur sofort zu erkennen, wurde sie vor und nach jeder Messung aufs neue nachgemessen. Unter Berücksichtigung der Dispersion des Quarzes in dem untersuchten Gebiet und der Dichte der Meßpunkte dürfte der maximale Fehler höchstens ± 0,01 μ betragen.

Die untersuchten Substanzen sind teils von der Firma Merck, Darmstadt, teils von der Firma Kahlbaum, Berlin geliefert worden.

a) Propylchlorid, Propylbromid, Isopropyljodid. Wie sich nach der vorliegenden Literatur feststellen ließ, ist das Propylchlorid noch nicht gemessen, während Propylbromid und Isopropyljodid bis jetzt nur von Ellis[1]) untersucht worden sind. Da sich nach seiner Feststellung die Normal-

Tabelle 2. (Wellenlänge in μ.)

Propylchlorid	Propylbromid		Isopropyljodid	
Roth	Roth	Ellis	Roth	Ellis
0,93	0,93	0,91	—	0,92
1,02	1,03	1,02	1,03	—
1,18	1,18	1,18	1,18	1,18
1,40	1,40	1,37	1,40	1,37
1,73	1,72	1,70	1,72	1,70
—	1,90	1,90	1,91	1,90
1,98	1,98	—	2,00	1,99
2,03	—	—	2,10	—
2,28	2,28	—	—	—
2,31	2,30	—	2,31	—
2,39	2,40	—	2,42	—
2,46	2,46	—	2,46	—
2,52	2,52	—	2,52	—
—	—	—	2,54	—

propylverbindungen von den Isopropylverbindungen in ihrer Absorption im nahen Ultrarot nicht merklich unterscheiden, war es möglich, das Isopropyljodid mit zum Vergleich heranzuziehen. Es konnten bei ihm, wie auch beim Propylbromid, sieben Banden neu gefunden werden. Die Werte von Ellis sind in der Tabelle 2 mit angeführt.

Wie aus den beigegebenen Kurven ersichtlich, gleichen sich die Absorptionsspektren dieser drei aliphatischen Halogenide sehr stark. Sie stimmen im Gebiet kurzer Wellen vollkommen überein und haben dort die Oberschwingungen der Grundbande bei 6,90 μ gemeinsam, die für die aliphatische C—H-Bindung charakteristisch ist.

[1]) J. W. Ellis, Phys. Rev. **23**, 48, 1924.

Oberhalb 1,70 μ aber treten bereits merkliche Unterschiede in den Absorptionsspektren auf. Es folgt zunächst ein Gebiet schwacher Banden, die nach Ellis[1]) einer C—C-Schwingung zugeordnet werden können. Die Verschiedenheit der Lage der Banden bei den drei Substanzen dürfte wohl auf den Einfluß der Halogene zurückzuführen sein. Es ist anzunehmen, daß sich hier die nach Ellis[2]) in diesem Intervall auftretenden Obertöne

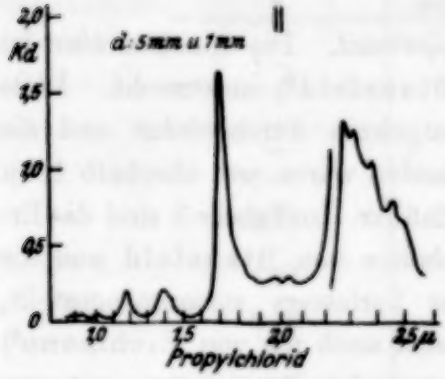


Fig. 1.

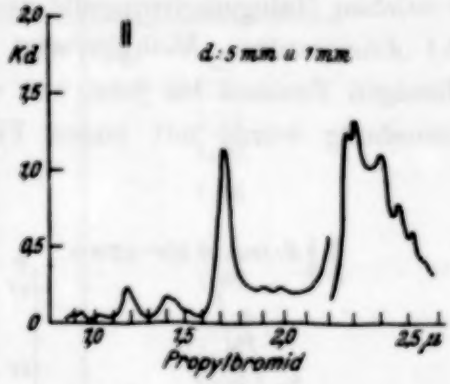


Fig. 2.

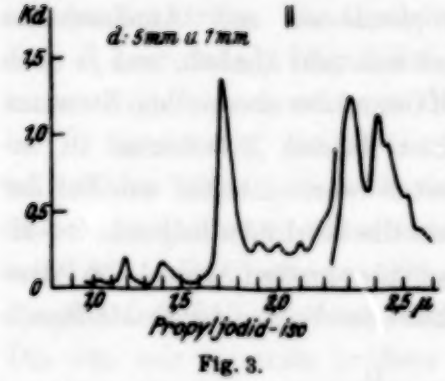


Fig. 3.

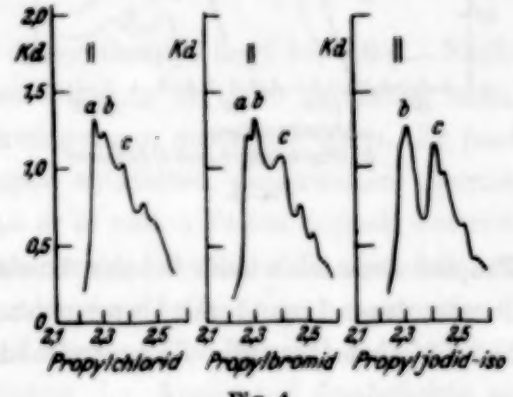


Fig. 4.

der Halogenschwingungen den C—C-Schwingungen überlagern und so eine Verschiebung der Banden bewirken.

Eingreifender wird dieser Einfluß der Halogene auf das Spektrum im Gebiet längerer Wellen (siehe Fig. 4). Es läßt sich zunächst erkennen, daß die 2,28 μ-Bande (*a*) beim Propylchlorid am intensivsten ist. Sie verliert aber beim Propylbromid bereits an Intensität und ist dann beim Propyljodid in die 2,30 μ-Bande (*b*) aufgegangen. Dagegen hebt sich die Bande um 2,40 μ (*c*) mehr und mehr von ihrer Umgebung ab, wobei sie sich von

[1]) J. W. Ellis, Phys. Rev. **27**, 298, 1926. — [2]) J. W. Ellis, ebenda **28**, 25, 1926.

2,39 μ beim Propylchlorid über 2,40 μ beim -bromid nach 2,42 μ beim Propyljodid verlagert. Während also die übrigen Banden in diesem Gebiet ihre Lage beibehalten (siehe Tabelle 2), verschiebt sich die Bande um 2,40 μ mit steigendem Atomgewicht des Halogens nach dem langwelligen hin; im selben Sinne wie die Grundbande der Halogenschwingung, die sich nach Ellis[1]) von 16,8 μ für die C—Cl-Bindung nach 17,5 μ für die C—J-Bindung verlagert. Es ist daher möglich, die 2,40 μ-Bande als Oberton einer solchen Halogenschwingung anzusehen.

b) Ameisensäure, Methylformiat, Äthylformiat. Die Ameisensäure ist im flüssigen Zustand bis jetzt nur von Stansfeld[2]) untersucht. Diese Untersuchung wurde mit einem Flußspatprisma durchgeführt und die Banden waren erst oberhalb 1,6 μ erfaßbar. In Tabelle 3 sind die Ergebnisse von Stansfeld und die des Verfassers zusammengestellt, wobei auch die von Eichmann[3]) untersuchte Propionsäure mit zum Vergleich herangezogen wurde.

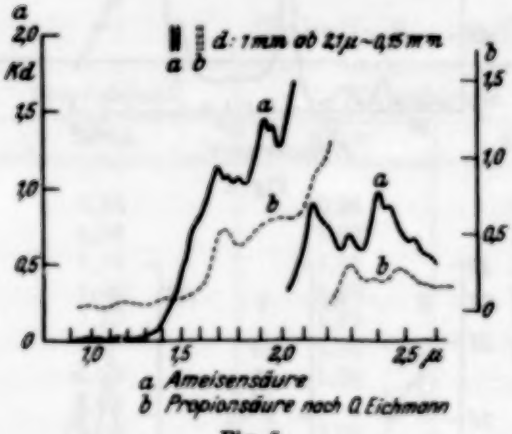
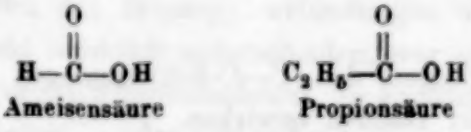


Fig. 5.

Die Absorptionsspektren von Propionsäure und Ameisensäure sind sich sehr ähnlich, was ja auch auf Grund der chemischen Struktur dieser beiden Fettsäuren zu erwarten war. Ebenso wie bei der Propionsäure fehlt auch bei der Ameisensäure die bei 1,55 μ liegende O—H-Bande, deren Lage durch Untersuchungen an einer großen Anzahl von Alkoholen festgelegt wurde. Sappenfield[4]) erklärt das Fehlen der O—H-Bande



Ameisensäure Propionsäure

der Carboxylgruppe aus der vollkommen verschiedenen Struktur von Fettsäuren und Alkoholen. Auf diese Erklärung hat auch Eichmann in seiner Arbeit hingewiesen. Die 1,40 μ-Bande der Propionsäure konnte in der Ameisensäure nicht gefunden werden. Da diese Absorptionsbande charakteristisch für die C—H-Bindung ist und die Propionsäure mehr solche

[1]) J. W. Ellis, Phys. Rev. **28**, 25, 1926. — [2]) Bl. Stansfeld, ZS. f. Phys. **74**, 466, 1932. — [3]) O. Eichmann, ZS. f. Phys. **82**, 461—472, 1933. — [4]) J. W. Sappenfield, Phys. Rev. **33**, 37, 1929.

C—H-Bindungen enthält als die Ameisensäure, ist es nicht verwunderlich, wenn die an sich schon schwache Bande der Propionsäure in der Ameisensäure nicht mehr auftritt. Interessant ist der Einfluß der Carboxylgruppe

Tabelle 3.

Ameisensäure		Propionsäure
Stansfeld μ	Roth μ	Eichmann μ
—	0,98	—
—	1,02	—
—	1,15	1,17
—	—	1,40
—	1,71	1,73
1,78	1,74 1,82	—
1,96	1,93 1,96	1,98
2,19	2,15	2,18
—	2,30	2,30
—	2,42	2,38
2,46	2,45 2,53	2,48

auf das Spektrum. Die Grundbande dieser Gruppe liegt bei 5,8 μ. Nachdem J. Lecomte[1]) hierzu den ersten Oberton bei 2,90 gefunden hatte, suchte Ellis[2]) nach weiteren Oberschwingungen unterhalb 2,5 μ. Er fand bei 18 Substanzen, die die C=O-Gruppe enthielten, den zweiten Oberton bei 1,90 bis 2,00 μ und stellte fest, daß er in vielen Fällen doppelt auftritt. So zeigt z. B. das von ihm untersuchte Aceton deutliche Banden bei 1,91 und 1,97 μ. Die Breite der 1,98 μ-Bande in der von Eichmann gemessenen Propionsäure ließ vermuten, daß es sich hier um eine Doppelbande handelt. Die von mir benutzte größere Auflösung der Apparatur ermöglichte es, die beiden Komponenten dieser Bande einwandfrei bei 1,93 und 1,96 μ festzulegen. Die unscharfe 2,18 μ-Bande in der Propionsäure konnte in der Ameisensäure bei 2,15 μ lokalisiert werden. Die 2,15 μ-Bande wurde auch von Ellis in den meisten seiner untersuchten Substanzen beobachtet. Er erklärt sie als Kombinationsbande aus einer C=O-Bande bei 2,90 μ und einer von Henri[3]) gefundenen C=O-Bande bei 8,30 μ. Im allgemeinen ist zu sagen, daß die Ameisensäure ebenso wie die Propionsäure sehr stark absorbiert, so daß von 2,0 μ ab sehr dünne Schichten verwendet werden

[1]) J. Lecomte, C. R. **180**, 1481, 1925. — [2]) J. W. Ellis, Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 1384, 1929. — [3]) V. Henri, Etudes de Photochem., Paris 1919.

mußten. Ihre Banden sind zum großen Teil unscharf und breit, was für die Banden der Ester der Ameisensäure, Methyl- und Äthylformiat, nicht zutrifft.

Methylformiat, Äthylformiat.

Beide Formiate sind im nahen Ultrarot hier erstmalig untersucht.

Tabelle 4.

Methylformiat μ	Äthylformiat μ	Methylformiat μ	Äthylformiat μ
1,01	1,01	2,15	2,15
1,16	1,16	2,25	2,27
1,41	1,41	—	2,30
1,72	1,71	2,42	2,43
1,92	1,91	2,53	2,53
1,94	1,94		

Zunächst zeigen beide Substanzen die aliphatischen C—H-Banden. Die 1,40 μ-Bande, die in der Propionsäure auftrat, dagegen in der Ameisensäure fehlte, erscheint wieder in den Absorptionsspektren ihrer beiden Ester. Hier macht sich wahrscheinlich der Einfluß der Alkylgruppe der beiden Formiate bemerkbar. Die Banden bei 1,91, 1,94, 2,15 μ sind wieder

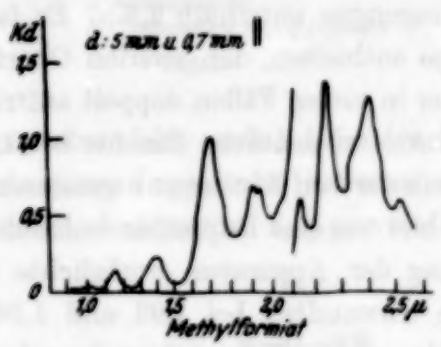


Fig. 6.

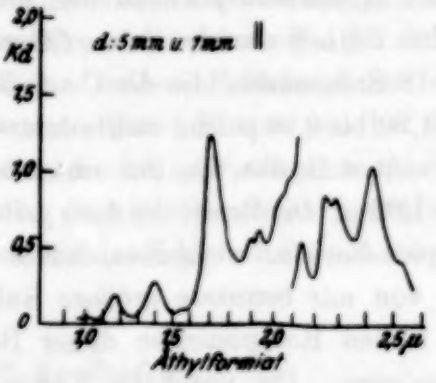


Fig. 7.

die für die Carbonylgruppe charakteristischen Banden, wie sie auch in der Ameisensäure auftraten. Die Breite der Absorptionsmaxima bei 1,16 und 1,41 μ läßt den Schluß zu, daß sich hier der vierte Oberton der 5,8 μ-Grundbande der C=O-Gruppe, der bei 1,16 μ liegen müßte, bzw. der dritte Oberton nahe 1,45 μ den C—H-Banden überlagert. Im übrigen gleichen sich die Absorptionsspektren der beiden Ester sehr. Sie stimmen in der Lage der Banden bis 2,2 μ vollkommen überein. Nur im längerwelligen Gebiet treten geringe Unterschiede auf. Die schwache Bande der Ameisen-

säure bei 2,30 μ bleibt im Äthylformiat erhalten mit einem schwachen Begleiter bei 2,27 μ, der sich im Methylformiat zu einer starken Bande auswächst. Die übrigen Banden bei 2,53 und 2,43 μ behalten in beiden Estern ihre Lage bei. Diese beiden Absorptionsmaxima treten auch in der Ameisensäure auf; davon ist die 2,43 μ-Bande aufgespalten in zwei Komponenten bei 2,42 und 2,45 μ.

Nach den eben besprochenen sechs kettenförmigen Verbindungen folgen nun fünf ringförmige.

c) Benzotrichlorid. Die Untersuchungen über Benzotrichlorid sind in dem hier gemessenen Gebiet die einzigen, wie sich auf Grund der vorliegenden Literatur feststellen ließ. Es wurden 11 Absorptionsmaxima gefunden, die in Tabelle 5 angegeben sind.

Tabelle 5.

Benzol . . . . . μ	1,02	1,14	1,42	1,69	1,87	1,91	1,99
Benzotrichlorid . . . μ	1,02	1,13	1,40	1,67	—	1,91	—
Verschiebung . . . . μ	—	0,01	0,02	0,02	—	—	—

Benzol . . . . . μ	2,07	2,17	2,28	2,38	2,40	2,46	2,55
Benzotrichlorid . . . μ	—	2,15	2,28	2,35	2,40	2,45	2,55
Verschiebung . . . . μ	—	0,02	—	0,03	—	0,01	—

Da man das Benzotrichlorid bekanntlich auffassen kann als Chloroform, bei dem das Wasserstoffatom durch das einwertige Phenylradikal C_6H_5 ersetzt ist, war es naheliegend, sein Absorptionsspektrum mit dem des Chloroforms und Benzols zu vergleichen. Die bekannten Chloroformbanden waren im Benzotrichlorid nicht nachweisbar. Auf Grund des Vergleichs mit Benzol konnten die gefundenen Banden mit C—H-Banden identifiziert werden, von denen sich sechs, wie sie Tabelle 5 zeigt, nach dem Gebiet kürzerer Wellen hin verschoben haben. Die für das Phenylradikal charakteristische, im Benzol bei 2,17 μ auftretende Bande, bleibt im Phenylchloroform erhalten, wenn auch mit geringerer Intensität und nach 2,15 μ verschoben. Sämtliche

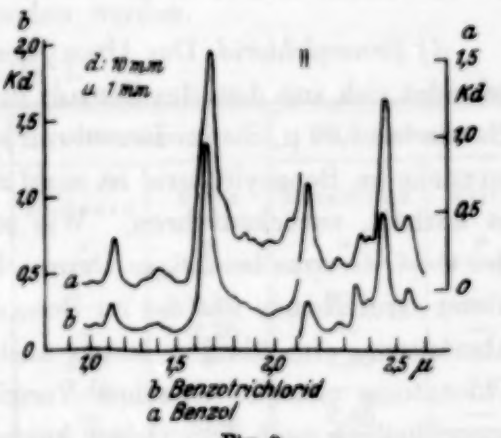
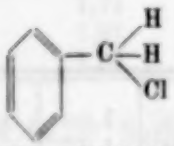
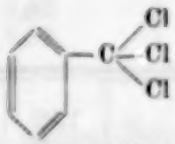


Fig. 8.

Banden des Benzotrichlorids haben gegenüber den Banden des Benzols an Intensität verloren. Interessant ist ein Vergleich mit dem von Eichmann[1]) untersuchten Benzylchlorid. Auch er stellt Verschiebungen der C—H-Banden fest. Sie erfolgten aber zum Teil nach dem kurzwelligen Gebiete, zum Teil auch nach dem langwelligen. Dabei hatten sich gegenüber Benzol die der Ringkonstitution zugeschriebene Bande bei 2,17 μ und die C—H-Bande bei 1,42 μ nicht verlagert. Beim Benzotrichlorid ist es so, daß die auftretenden Verschiebungen ausschließlich nach dem Gebiet kürzerer Wellen hin erfolgen, wobei sowohl die 1,42 μ-Bande als auch die 2,17 μ-Bande nicht verschont bleiben. Die Erklärung hierfür läßt sich aus den Strukturformeln von Benzylchlorid und Benzotrichlorid erkennen.



Benzylchlorid



Benzotrichlorid

Während das eine Chloratom im Benzylchlorid die Schwingung des Benzolkernes nicht merklich beeinflussen konnte, vermochten es die drei Chloratome im Benzotrichlorid. Da eine Verschiebung der Ringbande nach kürzeren Wellen hin erfolgte, scheint also die —CCl_3-Gruppe festigend auf die Bindungen des Benzolringes einzuwirken. Daß mit der Verlagerung der Ringbande bei 2,17 μ eine Verschiebung der C—H-Bande bei 1,42 μ gleichläuft, ist nicht verwunderlich, da sie als Kombinationsbande von C—H-Banden erklärt wird.

d) Benzoylchlorid. Das Absorptionsspektrum des Benzoylchlorids unterscheidet sich von dem des Benzols im wesentlichen durch eine mittelstarke Bande bei 1,92 μ, die im Benzol nur sehr schwach auftritt. Ihr Intensitätszuwachs im Benzoylchlorid ist wohl auf den Einfluß der C=O-Gruppe, die es enthält, zurückzuführen. Wie schon bekannt, liegt die Grundbande der C=O-Gruppe bei 5,8 μ. Demnach würden sich hier der zweite Oberton dieser Grundbande mit der im Benzol auftretenden C—C-Bande bei 1,91 μ überlagern. Im übrigen treten auch hier die für die Anwesenheit eines Chloratoms charakteristischen Verschiebungen auf. Sie erfolgen wieder ausschließlich nach dem Gebiet kürzerer Wellen hin. In Tabelle 6 sind die gefundenen Banden des Benzoylchlorids mit denen des Benzols zusammengestellt.

[1]) l. c.

Tabelle 6.

Benzol . . . . . μ	1,02	1,14	1,42	1,69	1,87	1,91	1,99
Benzoylchlorid . . . . μ	1,01	1,14	1,41	1,66	—	1,92	—
Verschiebung . . . . μ	0,01	—	0,01	0,03	—	0,01	—
Benzol . . . . . μ	2,07	2,17	2,28	2,38	2,40	2,46	2,55
Benzoylchlorid . . . . μ	2,07	2,15	2,28	2,35	—	2,45	2,54
Verschiebung . . . . μ	—	0,02	—	0,03	—	0,01	0,01

Die Verschiebung der 2,17 μ-Ringbande des Benzols nach 2,15 μ im Benzoylchlorid (*a* in Fig. 9) dürfte in diesem Falle nicht dem Chloratom zuzuschreiben sein, da ja diese Bande im Benzylchlorid ihre Lage beibehielt. Vielmehr scheint sich hier die von Ellis bei 2,15 μ festgelegte C=O-Bande der 2,17 μ-Benzolbande zu überlagern und sie nach kürzeren Wellen zu verschieben. Die Verbreiterung der Bande bei 1,41 μ gegenüber Benzol läßt vermuten, daß sich hier der dritte Oberton der 5,8 μ-C=O-Bande, der bei 1,45 μ liegt, der C—H-Bande bei 1,41 μ überlagert hat. Auch Benzoylchlorid ist hier erstmalig untersucht worden.

Da beide Substanzen, Benzotrichlorid und Benzoylchlorid, die Tränendrüsen sehr stark reizen, wurden die Absorptionströge durch eine mit Kollodium aufgeklebte Glasplatte verschlossen.

e) Benzoesaures Methyl. Benzoesaures Methyl ist bereits von Smith und Boord[1]) untersucht. Da diese Messungen mit geringerer Dispersion ausgeführt wurden, konnten in vorliegender Messung einige Banden aufgelöst, und einige neue Banden gefunden werden.

Tabelle 7.

Methylbenzoat		Äthylbenzoat		Methylbenzoat		Äthylbenzoat	
Smith u. Boord	Roth	Eichmann	Ellis	Smith u. Boord	Roth	Eichmann	Ellis
μ	μ	μ	μ	μ	μ	μ	μ
1,00	1,01	—	—	—	2,15	2,15	—
1,15	1,14	1,16	—	—	2,26	—	—
1,38	1,37	1,40	—	2,31	—	2,30	—
1,68	1,67	1,68	—	2,40	2,41	—	—
—	1,91	1,91	1,91	—	2,45	2,46	—
—	1,94	—	1,95	—	—	2,56	—

Ellis fand im Äthylbenzoat auch Banden bei 1,91 und 1,95 μ. Eichmann stellte hierzu eine weitere Bande bei 2,15 μ fest, konnte aber die

[1]) A. W. Smith u. C. E. Boord, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 1512, 1929.

breite Bande bei 1,91 μ nicht auflösen. Alle drei Banden bei 1,91, 1,94, 2,15 μ des Äthylbenzoats konnten im Methylbenzoat bestätigt werden. Dies sind nach Ellis typische Banden der Carbonylgruppe. Die übrigen Banden lassen sich auf Grund eines Vergleichs mit Benzol als C—H-Banden identifizieren.

Die schwache im Benzol bei 2,28 μ auftretende Bande hat sich im Methylbenzoat nach 2,26 μ verschoben, wobei sie wesentlich an Intensität zugenommen hat. Der Intensitätszuwachs ist wahrscheinlich auf die im Methylbenzoat enthaltene Alkylgruppe zurückzuführen, denn die untersuchten aliphatischen Verbindungen zeigen an dieser Stelle in jedem Falle

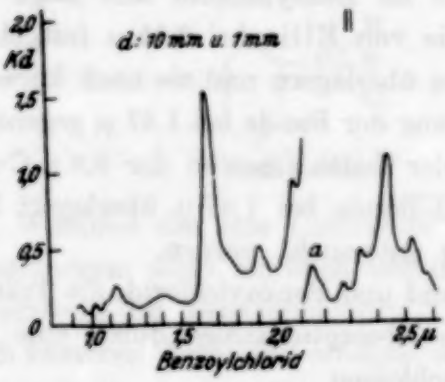


Fig. 9.

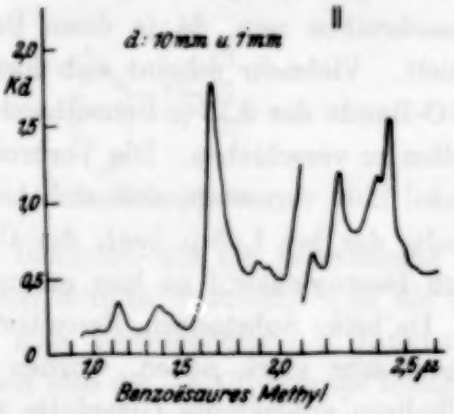
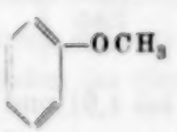


Fig. 10.

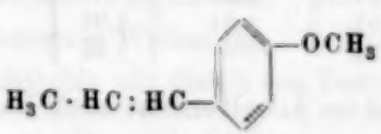
ein sehr intensives Absorptionsmaximum. Die Annahme wird gestützt durch die Tatsache, daß in den Absorptionsspektren von Benzotrichlorid und Benzoylchlorid, die beide keine Alkylgruppe enthalten, die Bande bei 2,28 μ mit derselben geringen Intensität auftritt wie im Benzol.

f) Anisol. Anisol ist seit Coblentz[1]) noch nicht wieder untersucht worden. Infolge der geringen Auflösung des von ihm verwendeten Steinsalzprismas konnte er nur zwei Banden bei 1,7 und 2,4 μ feststellen.

Die Ergebnisse des Verfassers finden sich in der Tabelle 8. Ein Vergleich mit dem von Eichmann untersuchten Anethol zeigt eine interessante Verschiebung der C—H-Banden. Wie die Strukturformeln dieser beiden Substanzen erkennen lassen, besteht Anisol aus einem Benzolring



Anisol



Anethol

[1]) W. W. Coblentz, Investigations of Infrared Spectra I, 1905.

mit angehängter —OCH_3-Gruppe. Es enthält also sowohl aromatische als auch aliphatische C—H-Bindungen. Da aber die aliphatischen in der Minderzahl sind, werden bei Anisol vornehmlich die für die aromatischen C—H-Bindungen charakteristischen Banden zu erwarten sein, was auch

Tabelle 8.

Anisol μ	Anethol μ	Anisol μ	Anethol μ	Anisol μ	Anethol μ
1,02	—	1,86	1,89	2,27	2,32
1,14	1,17	1,91		2,34	
1,40	1,40	2,15	2,17	2,47	2,46
1,68	1,71				

durch die vorliegende Messung bestätigt wird. Dagegen ist im Anethol der Benzolring neben dieser —OCH_3-Gruppe noch mit einer $H_3C \cdot HC : HC$-Gruppe belastet. Es wird sich daher im Anetholspektrum der Einfluß der beiden C—H-Typen, aromatische und aliphatische, bemerkbar machen.

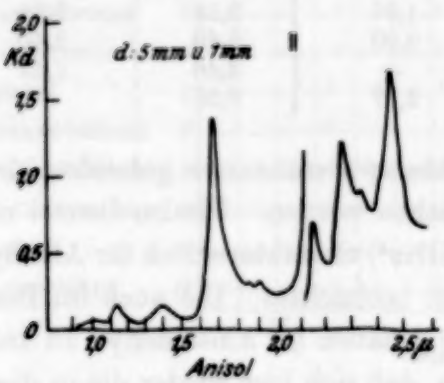


Fig. 11.

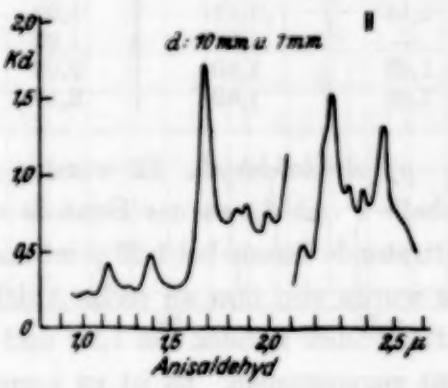


Fig. 12.

Nun liegen die aromatischen Banden, wie Tabelle 1 zeigt, bei kürzeren Wellen als die aliphatischen. Eichmann fand daher die C—H-Banden des Anethols in einer Mittelstellung. So liegt beispielsweise die Bande um 1,20 μ für ringförmige Verbindungen bei 1,15 μ, für kettenförmige bei 1,20 μ. Sie wurde im Anethol bei 1,17 μ gefunden. Dieses Resultat steht im Einklang mit Sappenfield[1]), der feststellte, daß kombinierte Moleküle aus Ring- und Kettensystem beide Bandentypen zeigen und daß z. B. die 1,15 μ-Bande vorherrscht, wenn die C_6H_5-Gruppe vorherrscht oder die 1,20 μ-Bande überwiegt, wenn die aliphatischen C—H-Bindungen überwiegen. Leider genügte die Auflösung der hier verwendeten Apparatur nicht, um im Falle Anisol—Anethol beide Bandentypen nebeneinander

[1]) l. c.

beobachten zu können. Die Ringbande des Benzols bei 2,17 μ, die im Anethol ihre Lage beibehalten hat, hat sich im Anisol nach 2,15 μ verschoben. Eine schwache im Anethol bei 1,89 μ auftretende Bande konnte im Anisol in zwei Komponenten bei 1,87 und 1,91 μ aufgelöst werden. Beide treten auch im Benzol auf und werden von Ellis auf C—C-Schwingungen zurückgeführt. Die schwache Benzolbande bei 2,28 μ wächst sich im Anisol zu einem intensiven Absorptionsmaximum aus mit einem schwachen Begleiter bei 2,34 μ. Im Anethol scheint sie sich nach 2,32 μ verschoben zu haben. Der Intensitätszuwachs dieser 2,28 μ-Bande des Anisols im Vergleich zum Benzol ist wahrscheinlich ebenso wie beim Methylbenzoat auf den Einfluß der im Anisol enthaltenen Alkylgruppe zurückzuführen.

Tabelle 9.

Benzol μ	Anisaldehyd μ	Benzol μ	Anisaldehyd μ	Benzol μ	Anisaldehyd μ
1,02	1,02	1,87	1,85	2,28	2,27
1,14	1,14	1,91	1,90	2,38	2,34
—	1,25	1,99	2,00	2,40	2,40
1,42	1,40	2,07	—	2,46	2,47
1,69	1,69	2,17	2,17	2,55	—

g) Anisaldehyd. Es wurden 11 Absorptionsmaxima gefunden, die in Tabelle 9 mit denen des Benzols verglichen werden. Die im Benzol nicht auftretende Bande bei 1,25 μ ist nach Ellis[1]) charakteristisch für Aldehyde. Sie wurde von ihm an sechs Aldehyden beobachtet. Die auch im Benzol auftretenden Banden bei 1,90 und 2,00 μ haben im Anisaldehyd an Intensität zugenommen. Es ist zu vermuten, daß sich hier wieder die in diesem Gebiet liegenden C=O-Banden den C—C-Banden des Benzols überlagert haben. Die Ringbande bei 2,17 μ hat im Anisaldehyd ihre Lage beibehalten. Ebenso wie im Anisol hat auch im Anisaldehyd die im Benzol bei 2,28 μ liegende Bande beträchtlich an Intensität zugenommen. Für die Intensitätszunahme ist wohl wieder die CH_3-Gruppe verantwortlich. — Wie sich auf Grund der vorliegenden Literatur feststellen ließ, ist Anisaldehyd hiermit zum ersten Male in diesem Spektralbereich untersucht.

Bandentafel.

Einen besseren und schnelleren Überblick über die erhaltenen Meßergebnisse gewährt nachfolgende Bandentafel. Die Lage der Striche kennzeichnet die Absorptionsstellen, die verschiedene Länge der Striche gibt

[1]) l. c.

die ungefähren Intensitätsverhältnisse der gefundenen Banden untereinander an.

Es lassen sich zunächst vier durchgehende Strichgruppen erkennen. Es sind dies die typischen C—H-Banden um 1,0, 1,15, 1,40 und 1,70 μ. Sie stimmen hinsichtlich ihrer Lage und ihrer Intensität nahezu überein. Deutlich erkennbar ist, daß mit einer Verlagerung der 1,7 μ-Bande, wie sie beim Übergang von den aliphatischen Verbindungen (Reihe 1 bis 6) zu den aromatischen (Reihe 6 bis 12) auftritt, eine Verschiebung der Bande um 1,15 μ gleichläuft. Von dieser Gesetzmäßigkeit wird die Bande um 1,40 μ nicht betroffen, was wahrscheinlich seinen Grund darin hat, daß

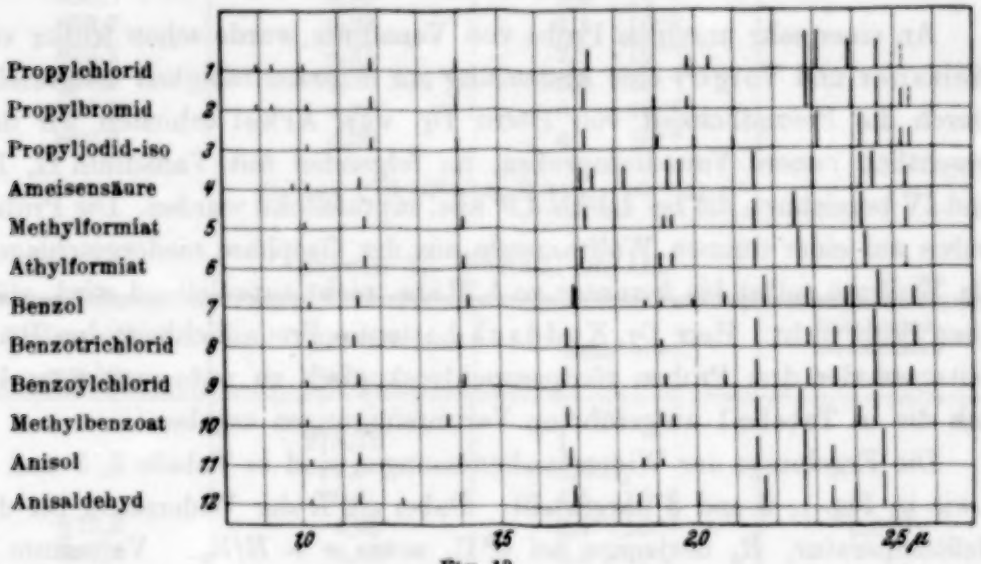


Fig. 13.

sie eine Überlagerung aus mehreren Banden ist. Einwandfrei hebt sich auch die für Aldehyde charakteristische Bande bei 1,25 μ von ihrer Umgebung ab (Reihe 12). Im Gebiet 1,9 bis 2,0 μ tritt eine typische C=O-Bande auf, die größtenteils doppelt erscheint (Reihe 3 bis 6, 9, 10, 12). Zu ihr gesellt sich eine weitere C=O-Bande bei 2,15 μ (Reihe 3 bis 6), die sich aber dann der Ringbande bei 2,17 μ (Reihe 6 bis 12) überlagert. Komplizierter werden die Spektren der untersuchten Stoffe von 2,2 μ ab. Doch lassen sich auch da zwei durchgehende Strichgruppen erkennen. Es sind die Banden um 2,30 μ und um 2,45 μ, die ebenfalls als C—H-Banden angesehen werden können. Um 2,53 μ waren einige Absorptionsmaxima nicht exakt festzulegen. Sie wurden deshalb in der Bandentafel gestrichelt gezeichnet.

Mein Dank gilt den Herren Prof. Konen und Privatdozent Dr. Dreisch sowie der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, deren Apparate ich benutzen konnte.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. XXIII.

Supraleitfähigkeit von Vanadium [1]).

Von **W. Meissner** und **H. Westerhoff** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 1. November 1933.)

Herkunft und Reinheitsgrad der untersuchten drei Proben — Sprungkurven — Widerstand zwischen Sprungpunkt und 273,2° abs.

An einer sehr unreinen Probe von Vanadium wurde schon früher von Meissner und Voigt[2]) eine Andeutung zur Supraleitfähigkeit festgestellt. Durch die Freundlichkeit von Herrn Dr. van Arkel erhielten wir drei wesentlich reinere Vanadiumproben, im folgenden mit Vanadium II, III und IV bezeichnet, die bei 4,4 bis 4,3° abs. supraleitend wurden. Die Proben waren auf einer dünnen Wolframseele aus der Gasphase niedergeschlagen. Da Wolfram selbst bis herunter zu 1,2° abs. nicht supraleitend wird, stört diese Seele nicht. Herr Dr. Noddack hatte die Freundlichkeit, den Reinheitsgrad der drei Proben röntgenspektroskopisch zu untersuchen, wobei sich die in Tabelle 1 aufgeführten Verunreinigungen ergaben.

Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen sind in Tabelle 2, 3 und 4, sowie in Fig. 1, 2 und 3 dargestellt. Dabei ist R der Widerstand bei der Meßtemperatur, R_0 derjenige bei 0° C, sowie $r = R/R_0$. Vanadium II und III haben, wie man sieht, nahezu denselben Restwiderstand vor dem Eintritt der Supraleitfähigkeit, während Vanadium IV einen viel höheren Restwiderstand besitzt, obwohl die Verunreinigungen nach dem röntgenspektroskopischen Befund kleiner als bei Vanadium III sind. Vielleicht

Tabelle 1.

Probe	Gehalt in Gew.-%		
	Fe	Zn	Pt
Vanadium I	0,5	0,01	—
Vanadium II	0,5	0,06	0,08
Vanadium III	0,5	0,02	0,01

[1]) Eine kurze Mitteilung über die Supraleitfähigkeit von Vanadium wurde von W. Meissner schon auf der Züricher Tagung über Kälte- und Kernphysik im Juli dieses Jahres gemacht. Vgl. Helv. Phys. Acta **6**, 414, 1933. — [2]) W. Meissner u. B. Voigt, Ann. d. Phys. (5) **7**, 761 und 892, 1930.

enthält Vanadium IV noch Verunreinigungen, die röntgenspektroskopisch nicht feststellbar sind.

Tabelle 2. Vanadium II.

He-Dampfdruck mm Hg	Temperatur ^{0}abs.	$R/R_0 = r$	Belastungsstromstärke Amp.
	273,16	1	
	77,5	$0{,}162_5$	
	20,4	$3{,}05 \cdot 10^{-3}$	
902,4	4,41	$3{,}7 \cdot 10^{-3}$	0,028
879,5	4,39	$3{,}8 \cdot 10^{-3}$	
858,5	4,36	$3{,}6 \cdot 10^{-3}$	
833,7	4,33	$3{,}1 \cdot 10^{-3}$	
822,2	4,31	$2{,}9 \cdot 10^{-3}$	
809,9	4,30	$1{,}7 \cdot 10^{-3}$	
807,7	4,30	$< 6 \cdot 10^{-6}$	
802,3	4,29	$< 6 \cdot 10^{-6}$	

R_0 bei 273,16^0 abs. $3{,}313_5 \cdot 10^{-3}\ \Omega$.

Tabelle 3. Vanadium III.

He-Dampfdruck mm Hg	Temperatur ^{0}abs.	$R/R_0 = r$	Belastungsstromstärke Amp.
	273,16	1	
	77,5	$0{,}200_4$	
	20,4	$4{,}5_7 \cdot 10^{-3}$	
872,3	4,38	$3{,}4 \cdot 10^{-3}$	0,027
857,3	4,36	$3{,}2 \cdot 10^{-3}$	
831,5	4,32	$0{,}5 \cdot 10^{-3}$	
796,6	4,28	$< 7 \cdot 10^{-6}$	
771,6	4,24	$< 7 \cdot 10^{-6}$	

R_0 bei 273,16^0 abs. $2{,}867_1 \cdot 10^{-3}\ \Omega$.

Tabelle 4. Vanadium IV.

Temperatur ^{0}abs.	$R/R_0 = r$	Belastungsstromstärke Amp.	Temperatur ^{0}abs.	$R/R_0 = r$	Belastungsstromstärke Amp.
273,16	1		$4{,}4_1$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	
78,09	$0{,}246_2$		$4{,}4_4$	$1 \cdot 10^{-3}$	0,27
20,41	$0{,}015_7$		$4{,}4_8$	$2{,}6 \cdot 10^{-3}$	
6,80	0,013		$4{,}4_8$	$4{,}1 \cdot 10^{-3}$	
$5{,}9_2$	0,014		$4{,}5_0$	$4{,}3 \cdot 10^{-3}$	
$5{,}4_2$	0,013		$4{,}5_4$	$6{,}0 \cdot 10^{-3}$	
$4{,}5_7$	0,013	0,26	$4{,}5_6$	$8{,}1 \cdot 10^{-3}$	
$4{,}4_8$	$< 1 \cdot 10^{-5}$		$4{,}5_6$	$13 \cdot 10^{-3}$	

R_0 bei 273,16^0 abs. $2{,}32_8 \cdot 10^{-3}\ \Omega$.

Auch der Verlauf der Widerstand-Temperaturkurve zwischen dem Sprungpunkt und 273,2° abs. ist für die drei Proben etwas verschieden.

Es sei noch daran erinnert, daß auch Vanadiumnitrid supraleitend wird, wie früher Meissner und Franz[1]) fanden.

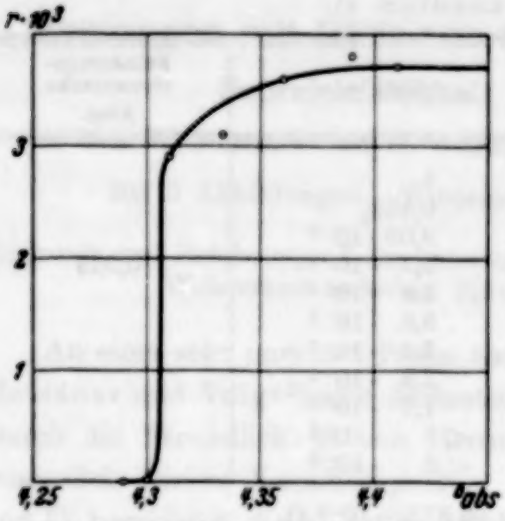


Fig. 1. Sprungkurve von Vanadium II.

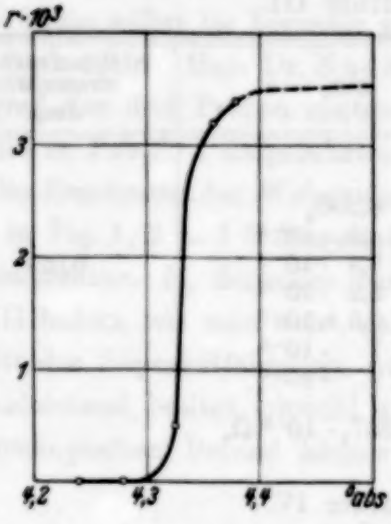


Fig. 2. Sprungkurve von Vanadium III.

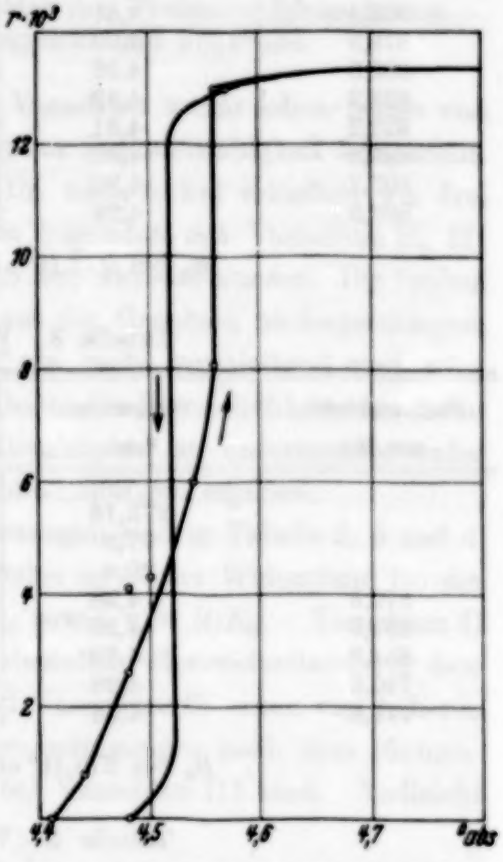


Fig. 3. Sprungkurve von Vanadium IV.

Die Supraleitfähigkeit von Vanadium ist besonders deswegen wichtig, weil Vanadium nächst Aluminium und Titan der Supraleiter mit dem kleinsten Atomgewicht ist und im Gegensatz zu den ersteren einen bequem zugänglichen Sprungpunkt besitzt. Vanadium erscheint daher geeignet für röntgenographische Untersuchungen über die Änderung der Elektronenanordnungen am Sprungpunkt.

---

[1]) W. Meissner u. H. Franz, ZS. f. Phys. **65**, 30, 1930.

Erwähnt sei schließlich noch folgendes:

Van Liempt[1]) hat das Auftreten der Supraleitung bei den Elementen in Zusammenhang mit dem Unterschied zwischen dem Radius der Wirkungssphäre und dem von ihm berechneten wahren Atomradius gebracht und danach bei Vanadium Supraleitfähigkeit vermutet.

Zusammenfassung. An drei verhältnismäßig reinen Vanadiumproben, die Herr Dr. van Arkel zur Verfügung gestellt hatte, wurde bei 4,4 bis 4,3° abs. Supraleitfähigkeit festgestellt. Die Ergebnisse der Widerstandsmessungen zwischen dem Sprungpunkt und 273,2° abs. sind in Tabellen und Kurven mitgeteilt.

---

[1]) J. A. M. van Liempt, Rec. trav. chim. des pays-bas **51**, 1117, 1932.

Feinstruktur im Spektrum von Arsen II.

Von **S. Tolansky** [1]) z. Z. in London [2]).

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 1. November 1933.)

Rao hat berichtet, daß vier von mir einfach gefundene Linien im Arsen-II-Spektrum Feinstruktur haben. Die Linien sind hier wieder untersucht, und zwar sind sie einfach gefunden. Weiter ist gezeigt worden, daß Raos Analyse ihn in schwere Widersprüche führt, wenn er annimmt, daß diese Linien Struktur haben, wie es auf meinen Aufnahmen nicht der Fall ist. Mit Hilfe von Raos Erweiterungen der Grobstrukturanalyse berichte ich über Intervallfaktoren für drei neue Terme. Ein Kernspin $^3/_2$ für Arsen ist wieder bestätigt.

In einer früheren Arbeit [3]) berichtete der Verfasser über die Feinstrukturen, die im Arsen-II-Spektrum stattfinden. Als Lichtquelle benutzte ich ein Geisslerrohr mit metallischem Arsen in Helium bei 1 mm Druck. Die Linien, die ausgezeichnet scharf erschienen, wurden mit einem versilberten Fabry-Perotschen Interferometer, das mit einem Zeissschen 3 Prismen-Apparat gekreuzt war, auf Feinstruktur untersucht. Es wurden 17 Linien mit Struktur gefunden, 9 Linien erschienen einfach aber etwas verbreitert zu sein, und 20 Linien waren ganz scharf. Aus der Analyse schloß ich auf ein Kernmoment von $^3/_2$ für Arsen, und dieser Wert wurde später von Crawford und Crooker, die As IV untersuchten, bestätigt [4]). Kürzlich ist eine Arbeit von Rao über As II erschienen, worin er meine Messungen wiederholt hat [5]). Als Lichtquelle benutzte er die Entladung durch den Dampf von reinem metallischen Arsen. Auch benutzte er zwei Lummer-Platten und zwei feste Fabry-Perotsche Etalons aus Quarz von 2 und 2,5 mm Dicke. Ich habe Plattenabstände von 5, 6, $7^1/_2$, 8, 10, 12, 15 und 20 mm für meine Untersuchungen verwendet; die Versilberungen waren bei Ritschl hergestellt worden und hatten großes Auflösungsvermögen.

Rao hat früher die Grobstrukturanalyse von As II gegeben [6]), und seine Termanordnungen waren vom Verfasser benutzt worden, um die Feinstrukturen zu analysieren. Jetzt gibt er eine Erweiterung dieser Terme und ist auch der Meinung, daß die früheren, $5\,p\,^3D_1$ und $5\,p\,^1P_1$ genannten Terme $5\,p\,^1P_1$ und $5\,p\,^3P_1$ sein sollen. Rao gibt die Feinstruktur für 16 Linien; 11 stimmen ungefähr mit meinen Messungen. Doch treten in

---

[1]) 1851 Exhibition Senior Student. — [2]) Imperial College of Science South Kensington. — [3]) S. Tolansky, Proc. Roy. Soc. London (A) **137**, 541, 1932. — [4]) M. F. Crawford u. A. M. Crooker, Nature **131**, 655, 1933. — [5]) A. S. Rao, ZS. f. Phys. **84**, 236, 1933. — [6]) A. S. Rao, Proc. Phys. Soc. **44**, 343, 1932.

diesen Fällen Differenzen von ungefähr 10% auf. In dieser Hinsicht muß ich bemerken, daß Rao eine ganz falsche Formel für den Fabry-Perotschen Quarzetalon benutzt hat. Die Formel $d\lambda = \lambda^2/2\mu e$ gilt nur für Luftetalons; wenn sie fälschlicherweise für Quarz benutzt wird, kann sie leicht einen 10%igen Fehler verursachen. Seine reproduzierten Aufnahmen und Mikrophotometerkurven sind nicht scharf, und man sollte auch in reinem Dampf breitere Linien als im Helium in einem Geisslerrohr erwarten, wie die Erfahrung zeigte. Obgleich seine Messungen mit einem Kernmoment $^3/_2$ übereinstimmen, liefern sie doch starke Widersprüche in den berichteten Strukturen für vier Linien, wie Tabelle 1 zeigt.

Tabelle 1.

Wellenlänge Å	Termanordnung	Verfasser gibt an	Rao gibt an in $cm^{-1} \cdot 10^{-3}$			
6110,3	$5s\,^1P_1 - 5p\,^3P_1$	einfach, verbreitert	309 (1)	285 (3)	200 (6)	0 (10)
5498,0	$5s\,^3P_0 - 5p\,^3D_1$	einfach	0 (3)	95 (2)	240 (1)	
4888,7	$5s\,^3P_0 - 5p\,^3P_1$	einfach	0 (3)	210 (0)	650 (2)	
4707,8	$5s\,^1P_1 - 5p\,^1S_0$	einfach, verbreitert	0 (3)	82 (2)	140 (1)	

Die neuen Termanordnungen sind von Rao übernommen, und zwar bleiben die J-Werte wie früher bestehen, so daß die frühere Analyse nicht gefälscht ist.

Um die Differenzen zu klären, habe ich meine alten Platten mit einem Mikrophotometer ausgemessen. Die vier Linien wurden mit 6-, $7^1/_2$-, 8-, 10-, 12- und 15-mm-Fabry-Perot aufgenommen und waren auf den verschiedenen Platten teils schwach belichtet, teils auch sehr stark überbelichtet. Es ist aber ganz sicher, daß die von Rao mitgeteilten Strukturen gar nicht existieren, und es würde ganz unmöglich sein, solche grobe starke Strukturen nicht zu bemerken. Die Fig. 1 zeigt die folgenden Linien: Bei (*a*) ist λ 5498 mit 12 mm-Etalon und stark überbelichtet sichtbar. (*b*) zeigt dieselbe Linie mit 10 mm-Etalon; sie ist aber hier nicht überbelichtet. (*c*) zeigt die rote Linie λ 6110 mit 6 mm-Etalon aufgenommen. Fig. 2 ist eine Mikrophotometerkurve von λ 4888 mit 10 mm-Etalon. Es ist ganz deutlich zu erkennen, daß diese drei Linien einfach sind. Es gibt nicht einmal eine Andeutung der starken Komponenten, über die Rao berichtet hat. Auf meinen Aufnahmen liegt die Linie λ 4707 in der Nähe der sehr starken λ 4713 von Helium und ist schwer zu reproduzieren. Es gibt aber keinen

Zweifel, daß sie eine verbreiterte Linie ist, worin die Struktur zu klein ist, um aufgelöst werden zu können.

Man muß auch bemerken, daß die Feinstrukturanalyse von Rao sehr starke Widersprüche enthält, nur weil er diesen vier Linien falsche Feinstrukturen zuerteilt. Z. B. gibt Rao folgende Struktur für

$$\lambda\,4888\,(5s\,{}^3P_0 - 5p\,{}^3P_1)\;\underset{(3)}{0}\;\underset{(0)}{210}\;\underset{(2)}{650}\,\mathrm{cm}^{-1}\cdot 10^{-3}$$

(vgl. aber die Kurve in Fig. 2). Weil der untere Term einen J-Wert $= 0$ hat, muß diese dreifache Struktur zum oberen $5p\,{}^3P_1$-Term gehören.

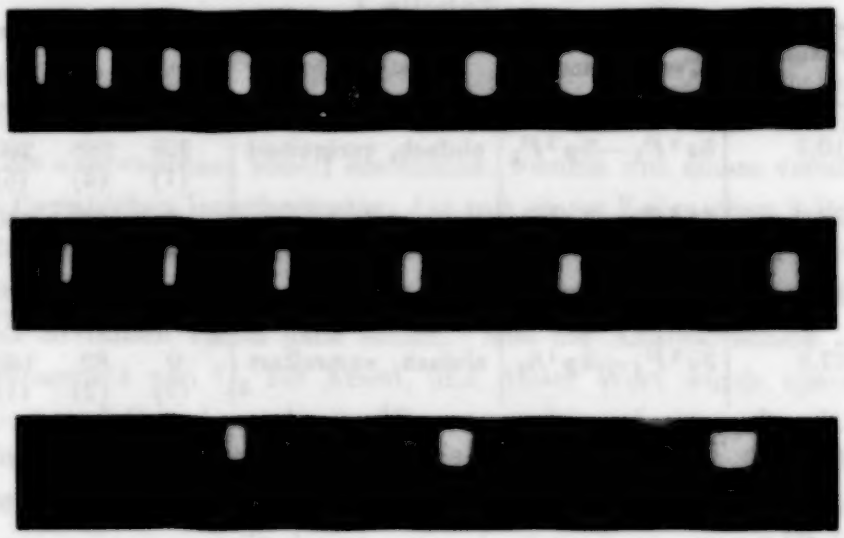


Fig. 1.

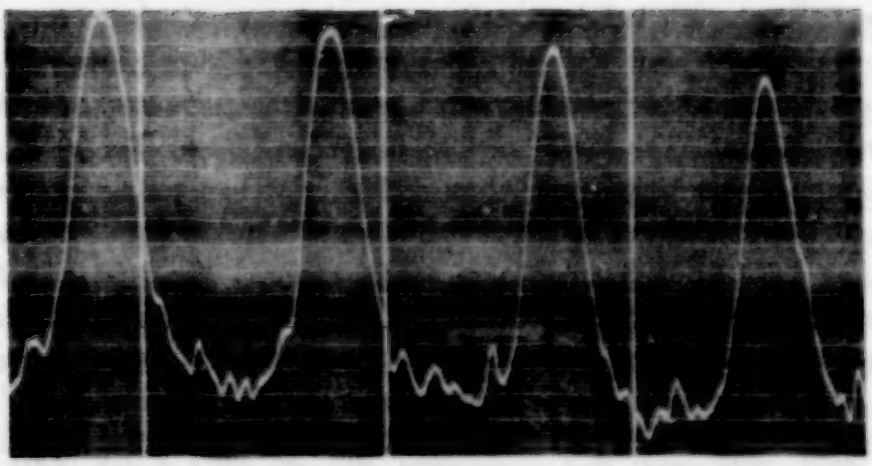


Fig. 2.

Solch eine Struktur ist aber eine Anomalie, weil die Intensitäten 3 : 2 : 1 sein sollen, und die Intervalle sollen im Verhältnis 5 : 3 stehen, verhalten sich aber wie 1 : 3,1. Es gibt ferner einen viel schlimmeren Widerspruch bei diesem Term, wenn man die Linie λ 4986 ($5s\,^3P_1 - 5p\,^3P_1$) betrachtet. Rao stimmt hier mit mir überein, daß die Triplettstruktur dieser Linie, die genau mit der Intervallregel übereinstimmt, nur zum unteren $5s\,^3P_1$-Term gehört. Diese Tatsache ist ganz sicher, weil $5s\,^3P_1$ bei fünf der bestanalysierten Linien auftritt. Im Hinblick auf λ 4986 muß man deshalb schließen, daß $5p\,^3P_1$ einfach ist. Nach Raos Analyse sollte seine Komponentengruppe für λ 4888 auch bei λ 4986 erscheinen, aber er selbst gibt zu, daß dies nicht der Fall ist. Es ist natürlich klar, daß dieser Widerspruch verschwindet, wenn man $5p\,^3P_1$ als einfach annimmt, wie die Mikrophotometerkurve auch zeigt.

Noch weitere Prüfung ergibt, daß λ 6110 ($5s\,^1P_1 - 5p\,^3P_1$) auch einfach, aber durch die kleine untere $5s\,^1P_1$-Struktur verbreitert ist. Wenn Rao recht hätte, sollte man die grobe Struktur von λ 4888 auch bei λ 6110 finden. Die Linie ist aber einfach (Fig. 1c), und auch die von Rao angegebene Struktur enthielt diese Komponenten nicht.

Es treten weiter noch Schwierigkeiten mit der von Rao vermuteten Struktur von λ 5498 auf, die sicher nicht auf meinen Aufnahmen zu sehen ist. Diese Linie ist $5s\,^3P_0 - 5p\,^3D_1$, d. h., daß die mitgeteilte Struktur $\underset{(3)}{0}\ \underset{(2)}{95}\ \underset{(1)}{240}$ zu $5p\,^3D_1$ gehört. Die Intervalle sind auch hier statt 5 : 3 etwas anders, nämlich 1 : 2,5, und schon das allein ist verdächtig. Aber Rao nimmt diese anomale Struktur und versucht damit seine Struktur für λ 4337 ($4s \cdot 4p^3\,^3D_2 - 5p\,^3D_1$) zu erklären. Daraus schließt er, daß der Aufspaltungsfaktor von $4s\,4p^3 \cdot {}^3D_2$ sehr klein ist. Wie er selbst bemerkt, ist das sehr schwer zu erklären, weil es für $4s\,4p^3 \cdot {}^3D_3$ einen sehr großen Aufspaltungsfaktor gibt. Rao findet nur drei Komponenten in λ 4337, aber ich fand vier, und Raos Messungen stimmen ungefähr mit den drei ersten meiner Strukturen überein. Obgleich die Termanordnung dieser Linie damals nicht bekannt war, zeigte ich, daß der untere Term einen J-Wert = 2 hat und wahrscheinlich zu der $4s\,4p^3$-Konfiguration gehört. Rao zeigte in seiner Grobstrukturanalyse, daß die Linie $4s\,4p^3\,^3D_2 - 5p\,^3D_1$ ist. Die von mir gefundenen Intervalle stehen im Verhältnis $7 \times 23 : 5 \times 23 : 3 \times 18$ (die letzte Komponente war nicht sehr gut getrennt). Der berechnete konstante Intervallfaktor 46 zweier verschiedener Intervalle zeigt, daß die obere Termstruktur ganz klein sein

muß. Dasselbe Resultat findet man aus meinen Beobachtungen von λ 5498; daher muß $5\,p\,^3D_1$ sehr klein aufgespalten sein.

Die Feinstrukturanalyse von λ 4337 ist in Fig. 3 dargestellt. Die beobachteten und aus der Intervallregel berechneten Strukturen stimmen gut überein. Daraus erkennt man, daß, weil Rao eine falsche Struktur bei λ 5498 fand, er eine falsche Struktur für $5\,p\,^3D_1$ gibt. Mit dieser Struktur

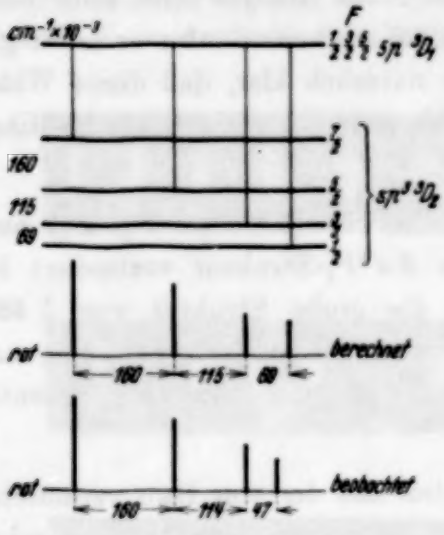


Fig. 3.

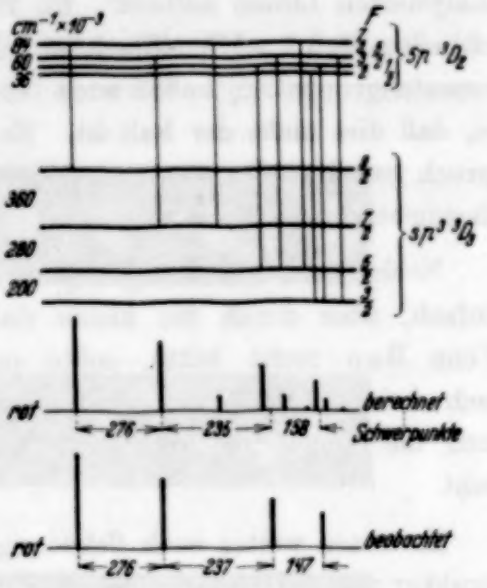


Fig. 4.

bekommt er einen anomal kleinen Faktor (6) in $4\,s\,4\,p^3\,^3D_2$, obgleich dieser Term ein sehr tief eindringendes $4\,s$-Elektron enthält und man theoretisch eine große Struktur erwarten sollte. Dagegen finde ich λ 5498 ganz einfach, und diese Tatsache hängt mit den konstanten Intervallfaktoren in λ 4337 zusammen. Auch gilt der Faktor 46 für $4\,s\,4\,p^3\,^3D_2$, und für $4\,s\,4\,p^3\,^3D_3$ ist er 80.

Mit Hilfe von Raos neuen Termanordnungen ist es möglich, λ 4371 zu analysieren. Diese Linie ist $4\,s\,4\,p^3\,^3D_3 - 5\,p\,^3D_2$, und die Struktur von $5\,p\,^3D_2$ ist schon bekannt. Die Analyse ist in Fig. 4 gezeigt. Die beobachteten und berechneten Strukturen stimmen ausgezeichnet gut überein (man muß dabei bedenken, daß die Auflösungsvermögen auch hier nicht die besten sind). Die in der Figur berechneten Intervalle sind auf die Schwerpunkte von ab und von cd bezogen.

Man kann jetzt die Strukturen der klassifizierten Linien erweitern und noch drei Intervallfaktoren angeben. In Tabelle 2 sind die früher ge-

messenen Linien mit den neuen Anordnungen zusammengestellt. Die alten Terme stehen in Klammern, und die mit ** bezeichneten Linien sind neu von Rao eingeordnet.

Ich bin Herrn Rao besonders dafür dankbar, daß er bemerkt hat, daß die Wellenlänge der zweitletzten Linie früher infolge eines Druckfehlers falsch angegeben war; sie sollte, wie er korrigiert hat, λ 4371,4 sein.

Tabelle 2.

Wellenlängen	Intensität	Termanordnungen	Strukturen
6170,6	10	$5s\,^3P_1 - 5p\,^1P_1\,(^3D_1)$	118 (5) 0 (20) 76 (2) 124 (1½) 201+ (15)
6110,3	6	$5s\,^1P_1 - 5p\,^3P_1\,(^1P_1)$	einfach, verbreitert
6022,6	8	$5s\,^3P_0 - 5p\,^1P_1\,(^3D_1)$	198 (1) 120 (2) 0 (3)
5657,0	2	$5s\,^3P_2 - 5p\,^3P_1\,(^1P_1)$	0 (4) 117 (3) 195 (2) 225 (1)
5651,3**	20	$5s\,^3P_2 - 5p\,^3D_3$	0 (3) 74 (2) 112 (1)
5558,1	20	$5s\,^3P_1 - 5p\,^3D_2$	85 (4) 0 (20) 37 (5) 112 (10) 158 (5)
5496,8**	20	$5s\,^3P_0 - 5p\,^3D_1$	einfach
5331,3	10	$5s\,^3P_2 - 5p\,^3P_2$	0 (3) 88 (2) 199 (1)
5231,4**	9	$5s\,^3P_1 - 5p\,^3P_0$	0 (3) 197 (2) 326 (1)
5107,6	10	$5s\,^1P_1 - 5p\,^1D_2$	0 (1) 41 (1)
5105,5	10	$5s\,^3P_2 - 5p\,^3S_1$	0 (3) 95 (1) 144 (2) 171 (2)
4985,4	5	$5s\,^3P_1 - 5p\,^3P_1\,(^1P_1)$	0 (3) 194 (2) 311 (1)
4888,5	5	$5s\,^3P_0 - 5p\,^3P_1\,(^1P_1)$	einfach
4730,6	8	$5s\,^3P_1 - 5p\,^3P_2$	0 (3) 139 (2) 230 (1)
4707,7	5	$5s\,^1P_1 - 5p\,^1S_0$	einfach, verbreitert
4552,2	4	$5s\,^3P_1 - 5p\,^3S_1$	0 (3) 171 (2) 261 (1)
4371,4**	15	$sp^3\,.\,^3D_3 - 5p\,^3D_2$	0 (4) 276 (3) 513 (2) 666 (1)
4336,6**	15	$sp^3\,.\,^3D_2 - 5p\,^3D_1$	0 (4) 160 (3) 274 (2) 321 (1)

In Tabelle 8 sind die Intervallfaktoren mit den neuen Termanordnungen von Rao zusammengestellt. Die früher $5p\,^3D_1$ und $5p\,^1P_1$ genannten Terme sind jetzt $5p\,^1P_1$ und $5p\,^3P_1$.

Tabelle 3. Term-Intervallfaktoren.

Term		Intervallfaktor
$5s$	$^3P_0$	null
	$^3P_1$	78
	$^3P_2$	33
	$^1P_1$	klein, umgekehrt
$5p$	$^1S_0$	null
	$^3S_1$	14
	$^1P_1$	50
	$^3P_0$	null
	$^3P_1$	klein
	$^3P_2$	13
	$^1D_2$	12
	$^3D_2$	24
$4s \cdot 4p^3$	$^3D_2$	46
	$^3D_3$	80

London (England), Astrophysics Lab. Imperial College of Science South Kensington.

Bemerkung bei der Korrektur. Ich habe die As II-Linien jetzt sehr stark mit einer Hohlkathode bekommen, und die vier diskutierten Linien sind auch hier zweifellos einfach.

Neue Berechnung des Termsystems von Si IV.

Von **Bengt Edlén** und **Jonas Söderqvist** in Upsala.

(Eingegangen am 5. November 1933.)

Mit Hilfe von neuen Messungen im Vakuumbereich und durch neu identifizierte Linien von größerer Wellenlänge wurden die Terme von Si IV in korrekte Beziehung zueinander gebracht. Die Seriengrenze wurde genau bestimmt.

Bei einer anläßlich der Deutung von Spektren der heißen Sterne[1]) durchgeführten Überprüfung des Termsystems von Si IV ergab sich, daß Fowlers Termberechnung[2]), die sich auf genaue und ausführliche Vermessung und Klassifizierung im langwelligen Teil des Siliciumspektrums, aber auch auf ziemlich unsichere Wellenlängen im extremen Ultraviolett stützt, bedeutende Fehler in den relativen Werten der Terme zeigte. Aus diesem Anlaß revidierten wir das Termsystem von Fowler unter Zugrundelegung von neuen, genau bestimmten Wellenlängen im extremen Ultraviolett, wobei auch einige Linien und Terme neu identifiziert wurden.

Die bei der Termberechnung angewandten Wellenlängen, die alle identifizierten Si IV-Linien bis auf λ 815 hinab umfassen, sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Nachdem die Terme $4F$, $5G$ und $6H$ durch neue Werte für die Linien 1066 und 1722 an das übrige System korrekt angeschlossen und auch die früher frei stehenden $5D$, $6F$ und $7F$ durch Identifizierung von $4F - 5D$ eingereiht waren, ergab sich die Möglichkeit einer Grenzbestimmung mit Hilfe der Serien nG ($n = 5, 6, 7$) und nF ($n = 4, 5, 6, 7$), die wahrscheinlich mit einer Genauigkeit von 2 bis 3 cm^{-1} richtig ist. Nach dieser Bestimmung werden Fowlers Terme $4F$, $5G$ und $6H$ mit $+ 45\ cm^{-1}$, $5D$, $6F$ und $7F$ mit $+ 4$ und die übrigen höheren Terme ($n > 3$) mit $+ 11\ cm^{-1}$ korrigiert. Der Term $3D$ wird um $+ 16$ verändert, worauf die Linien 1128 und 1393 die Korrektion für $3P$ und $3S$ zu $- 29$ bzw. $- 19\ cm^{-1}$ bestimmen. Das neue Termsystem ist in Tabelle 2 wiedergegeben.

Der Term $6S$ wird durch Identifizierung der starken Dublette 4328 bis 4313 erhalten, die man eigentümlicherweise in Fowlers Wellenlängentabelle vermißt[3]). In Tabelle 2 wurden auch die extrapolierten Terme $7P$ und $7D$ aufgenommen, wodurch das Termsystem bis $n = 7$ vollständig wird.

---

[1]) B. Edlén, ZS. f. Astrophys. (im Druck). — [2]) A. Fowler, Proc. Roy. Soc. London (A) **103**, 413, 1923. — [3]) A. Fowler, Phil. Trans. Roy. Soc. London (A) **225**, 1, 1925.

Tabelle 1. Si IV, Wellenlängen.

λ_{Luft}	(I)	ν	Kombination
† 4654,14	(6)	21 480,25	* 5 G — 6 H
† 4631,38	(5)	21 585,80	* 5 F — 6 G
4328,22	(4)	23 097,8	5 P_2 — 6 S_1
4314,18	(3)	23 172,9	5 P_1 — 6 S_1
† 4212,44	(4)	23 732,43	* 5 D — 6 F
† 4116,104	(8)	24 287,99	* 4 S_1 — 4 P_1
† 4088,863	(10)	24 449,80	* 4 S_1 — 4 P_2
† 3773,13	(4)	26 495,69	* 4 D_2 — 5 P_1
† 3762,41	(5)	26 571,18	* 4 D_3 — 5 P_2
† 3165,72	(8)	31 579,28	* 4 P_2 — 4 D_3
† 3149,56	(7)	31 741,30	* 4 P_1 — 4 D_2
2904,3	(2 d) [1])	34 422	5 G — 7 H
† 2895,13	(1 d)	34 530,67	* 5 F — 7 G
† 2723,81	(1 d)	36 702,30	* 5 D — 7 F
2677,19	(0)	37 341,6	5 P_2 — 6 D_3
† 2675,26	(3 d)	37 368,45	4 F — 5 D
2671,88	(0)	37 415,8	5 P_1 — 6 D_2
† 2517,56	(5)	39 709,04	* 4 F_4 — 5 G
† 2517,48	(5)	39 710,30	* 4 F_3 — 5 G
2482,66	(0)	40 267,2	5 S_1 — 6 P_2
† 2371,04	(1)	42 162,69	5 P_2 — 7 S_1
		[42 238]	5 P_1 — 7 S_1
† 2287,08	(10 d)	43 710,37	* 4 D — 5 F
† 2127,48	(4)	46 989,05	* 4 P_2 — 5 S_1
† 2120,19	(3)	47 150,62	* 4 P_1 — 5 S_1

$\lambda_{vac.}$	(I)	ν	Kombination
† 1797,5	(0)	55 633	* 4 D_2 — 6 P_1
† 1796,1	(1)	55 676	* 4 D_3 — 6 P_2
1727,38	(3)	57 891,1	* 3 D_2 — 4 P_1
1722,52	(4)	58 054,5	* 3 D_3 — 4 P_2
1402,73	(8)	71 289,6	* 3 S_1 — 3 P_1
1393,73	(10)	71 749,9	* 3 S_1 — 3 P_2
1128,326	(5)	88 626,9	* 3 P_2 — 3 D_3
1122,495	(4)	89 087,3	* 3 P_1 — 3 D_2
1066,622	(5)	93 753,9	* 3 D — 4 F
818,121	(4)	122 231	* 3 P_2 — 4 S_1
815,060	(3)	122 690	* 3 P_1 — 4 S_1

† λ nach Fowler. — * Klassifizierung nach Fowler. — [1]) Auch Si II.

Tabelle 2. Si IV, Terme.

	ν	$\Delta\nu$	n^*		ν	$\Delta\nu$	n^*
$3\,S$	364 097,7		2,195 96	$3\,D_3$	203 720,9		2,935 73
$4\,S$	170 116,2		3,212 63	$4\,D_3$	114 087,1		3,922 97
$5\,S$	98 677,3		4,218 17	$5\,D_3$	72 598,5		4,917 78
$6\,S$	64 418,1		5,220 71	$6\,D_3$	50 174,3		5,915 52
$7\,S$	45 353,2		6,221 99	$7\,D_3$	[36 729]		[6,914 0]
$3\,P_1$	292 808,1			$4\,F_3$	109 968,3		
$3\,P_2$	292 347,8	*460,3*	2,450 66	$4\,F_4$	109 967,0	*1,3*	3,995 78
$4\,P_1$	145 828,2			$5\,F_4$	70 376,7		4,994 81
$4\,P_2$	145 666,4	*161,8*	3,471 79	$6\,F_4$	48 866,1		5,994 17
$5\,P_1$	87 591,2			$7\,F_4$	35 896,2		6,993 73
$5\,P_2$	87 515,9	*75,3*	4,479 09				
$6\,P_1$	58 453			$5\,G$	70 258,0		4,999 03
$6\,P_2$	58 410,1	*43*	5,482 63	$6\,G$	48 790,9		5,998 79
$7\,P_2$	[41 751]		[6,484 8]	$7\,G$	35 846,0		6,998 63
				$6\,H$	48 777,7		5,999 60
				$7\,H$	35 836		6,999 60

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, Oktober 1933.

(Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Holland.)

Über die Gleichrichterwirkung.

Von **W. Ch. van Geel** und **H. Emmens** in Eindhoven.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 4. November 1933.)

Nach einigen allgemeinen Bemerkungen über die Theorien der Gleichrichterwirkung werden Messungen an Elektrolytgleichrichtern mitgeteilt. Die Meßresultate lassen sich durch die Annahme erklären, daß auch bei Elektrolytgleichrichtern die Gleichrichtung dadurch zustande kommt, daß Metall und Elektrolyt unter dem Einfluß der auftretenden Felder verschieden emittieren. — Die bei der Oxydation der sogenannten Ventilmetalle auftretenden Erscheinungen werden erklärt.

Einführung.

Im folgenden wird von Gleichrichtern die Rede sein, die aus einem Metall und einem Halbleiter gebildet sind, welche durch eine nichtleitende Schicht (Sperrschicht) voneinander getrennt sind. Der Halbleiter kann auch durch einen Elektrolyten ersetzt werden. Besonders der letztere Fall wird in vorliegender Arbeit behandelt werden. Wie bekannt, fließt durch den Gleichrichter ein starker Strom, wenn das Metall negativ und der Halbleiter (bzw. der Elektrolyt) positiv ist. Bei umgekehrter Polung tritt nur ein schwacher Strom hindurch.

Bei den Erklärungen der Wirkungsweise der Gleichrichter spielt immer die Dicke der Sperrschicht eine große Rolle.

Ist diese Dicke ungefähr 10^{-7} cm, so kann man die Gleichrichterwirkung unter Benutzung des bekannten wellenmechanischen Resultats erklären, nach dem Elektronen trotz ihrer geringen kinetischen Energie durch die Sperrschicht hindurchgehen. Und weil die Konzentration der Elektronen im Metall viel größer ist als im Halbleiter, wird auch die Zahl der vom Metall kommenden Elektronen viel größer sein als die Zahl der vom Halbleiter kommenden[1]).

Ist die Dicke der Sperrschicht ungefähr 10^{-6} cm oder größer, so wird die Durchlässigkeit der Schicht sehr gering und man kann die Gleichrichterwirkung nur mit Hilfe der Emissionstheorie erklären. Man nimmt dann an, daß unter dem Einfluß des starken Feldes Elektronenemission auftritt und daß das Metall mit größerer Elektronenkonzentration mehr emittiert als der Halbleiter mit geringerer Elektronenemission[2]).

---

[1]) J. Frenkel u. A. Joffé, Phys. ZS. der Sowjetunion **1**, 60, 1932. — [2]) W. Ch. van Geel, ZS. f. Phys. **69**, 765, 1931.

Die Frage nach einer Erklärung der Gleichrichterwirkung ist also zugleich eine Frage nach der Dicke der Sperrschicht.

Einwände gegen die Emissionstheorie.

Aus experimentellen Gründen sind von Nasledow und Nemenow[1]) gegen die Emissionstheorie Einwände erhoben. Bei Messungen an Kupferoxydulgleichrichtern wurde von ihnen gefunden, daß bei niedriger Temperatur (— 45° C) und kurzem Stromdurchgang ($9{,}5 \cdot 10^{-5}$ sec) die Stromspannungskurve (Halbleiter negativ) Sättigungscharakter hat und also wenigstens qualitativ mit den Voraussetzungen der Frenkel-Joffé'schen Theorie im Einklang ist.

Daß von anderen Beobachtern keine Sättigung gefunden wurde, sondern eine Beziehung $i = cv^{3/2}$[2]), erklären Nasledow und Nemenow dadurch, daß bei längerem Stromdurchgang der Halbleiter (hier Kupferoxydul) sich erwärmt und sein Widerstand abnimmt, wodurch die Spannung an der Sperrschicht erhöht wird und zu große Ströme gemessen werden. Hierauf läßt sich folgendes bemerken:

Erstens ist es unwahrscheinlich, daß die durch Wärmeentwicklung getrübte Messung immer wieder eine Relation $i = cv^{3/2}$ ergibt. Man würde eine unreproduzierbare, nicht analytisch anzugebende Beziehung erwarten. Zweitens fallen die Einwände völlig weg, wenn man Messungen an einem Selengleichrichter vornimmt. Hier nimmt nämlich der Widerstand des Halbleiters bei Erwärmung zu; trotzdem wird hier wieder eine ähnliche Beziehung wie beim Kupferoxydulgleichrichter gefunden ($i = cv^{3/2}$)[3]).

Eine Erklärung der von Nasledow und Nemenow beobachteten Erscheinungen können wir nicht geben. Daß die von ihnen gefundenen Resultate nur auf dem Nichtauftreten der Wärmeentwicklung im Halbleiter beruhen, ist aber sehr unwahrscheinlich. Denn auch bei anderen Gleichrichtern ist die Kurve $i = cv^{3/2}$ und $i = A v^2 e^{-B/v}$ gefunden (v. Geel, l. c.), auch wenn der Halbleiter negativ war, z. B. bei den synthetischen Gleichrichtern, die aus Aluminium oder Zirkonplatten aufgebaut und mit einer Oxydhaut bedeckt sind. Als Halbleiter wurde hier Cu_2S oder CuJ verwendet, die beide einen sehr geringen spezifischen Widerstand haben, so daß Erwärmung ausgeschlossen ist. Durch die Versuche von Nasledow und Nemenow ist also die Emissionstheorie noch nicht als unbegründet anzusehen.

---

[1]) D. N. Nasledow u. L. M. Nemenow, Phys. ZS. d. Sowjetunion **2**, 128, 1932. — [2]) W. Ch. van Geel, l. c. — [3]) Radio, ZS. f. d. ges. Radiowesen **8**, Nr. 9, 420. Berlin, Verlag Rothgiesser, 1930.

Bemerkt sei noch, daß bei diesen synthetischen Gleichrichtern die Sperrschicht eine Dicke von 10^{-5} cm hatte.

Problemstellung.

Es schien uns wertvoll, das Problem der Gleichrichtung im Falle des elektrolytischen Gleichrichters zu betrachten, weil man hier die Umstände genau kennt.

Man weiß hier, daß man es zu tun hat mit

1. einem Metall, in dem die Elektronen Fermi-Verteilung haben,
2. einer Sperrschicht auf diesem Metall, die homogen und deren Dicke genau bekannt ist,
3. einem Elektrolyt, an dem die Ionen und mit ihnen die Elektronen Maxwell-Verteilung haben.

Man hat hier also Umstände, wie Joffé-Frenkel sie in ihrer Arbeit annahmen, ausgenommen daß in unseren Experimenten die Sperrschicht dicker ist (dicker als 10^{-6} cm).

Es ist unsere Absicht, zu zeigen, daß auch hier wieder die Erscheinungen sich mit der bekannten Emissionsformel beschreiben lassen.

Bemerkt muß werden, daß noch immer eine theoretische Begründung für die gebrauchten Formeln fehlt, denn ihre Gültigkeit ist nur für den Fall von Fermi-Verteilung der Elektronen abgeleitet und nicht, wenn diese Maxwell-Verteilung haben.

Experimentelles.

1. Zuerst wird ein einfacher Versuch beschrieben, bei dem sich deutlich zeigt, daß nur bei einem System Metall—Sperrschicht—Halbleiter (oder

Fig. 1.

Fig. 2.

Elektrolyt) Gleichrichtung auftritt. Eine Zirkonplatte wurde auf elektrolytischem Wege mit einer Oxydschicht bedeckt. Diese oxydierte Zirkonplatte wurde nun als Elektrode in ein Wasser-Schwefelsäure-Bad gebracht. Als andere Elektrode wurde Platin genommen. Dann wurde Wechselspannung angelegt. Das Oszillogramm des Stromes gibt Fig. 1.

Nun wurde dem Bade Kupfersulfat zugefügt. Das Oszillogramm des Stromes gibt Fig. 2. Die Erklärung für die Änderung im Stromoszillogramm

ist folgende. In jeder halben Periode wird, wenn die Zirkonplatte negativ ist (großer Stromdurchgang), Kupfer auf die Oxydschicht niedergeschlagen. In der folgenden halben Periode wird der Elektrolyt und also auch das niedergeschlagene Kupfer negativ und emittiert unter Einfluß des Feldes Elektronen. Zugleich aber wird das Kupfer durch Elektrolyse weggeführt.

2. Wenn der Reststrom bei einem elektrolytischen Gleichrichter wirklich ein Emissionsstrom ist, so muß, weil die Emission durch das Feld bestimmt ist, das folgende Experiment zu verwirklichen sein.

Eine Aluminium- oder eine Zirkonplatte wurden nacheinander bis 10, 20, 40, 80, 100, 200 und 400 Volt oxydiert. Jedesmal wurde so lange

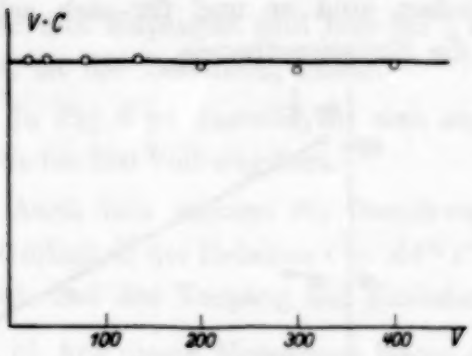


Fig. 3.

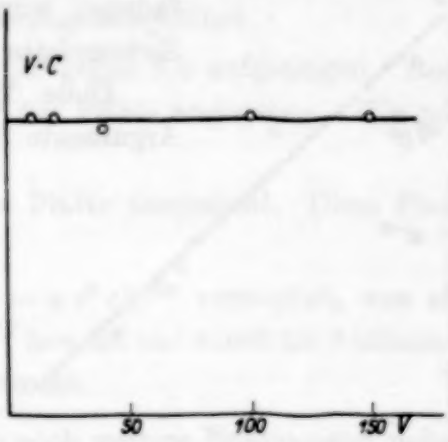


Fig. 4.

oxydiert, bis der Reststrom einen gleichen bestimmten Wert bekommen hatte, z. B. 6 mA. Das Oxydieren wird nun beendet und die Kapazität gemessen. Da alle Platten bis zu einem und demselben Reststrom oxydiert waren, muß bei allen die Feldstärke die gleiche gewesen sein. Weil nun die angelegte Spannung (V) dem Produkt von Feldstärke und Dicke (d) gleich ist, ist

$$F = \frac{V}{d},$$

und weil die Dicke und die Kapazität einander umgekehrt proportional sind, ist auch

$$F \backsim V \cdot C.$$

Und weil F konstant ist, soll auch $V \cdot C$ konstant sein. Dies ist nun auch wirklich der Fall [Fig. 3 und 4 [1])]. Fig. 3 bezieht sich auf eine Aluminiumplatte, die in einer Borsäure-Ammoniumborat-Lösung in Wasser, Fig. 4 auf eine Zirkonplatte, die in einer Lösung von Phosphorsäure in Wasser oxydiert war. Die Kapazität wurde ballistisch gemessen.

[1]) S. auch A. Güntherschulze u. H. Betz, ZS. f. Elektrochem. **37**, 727, Nr. 8/9, 1931.

Aus dem Resultat geht hervor, daß man diese experimentelle Tatsache mit Hilfe der Emissionstheorie erklären kann.

3. Schon früher wurde mitgeteilt (W. Ch. v. Geel, l. c.), daß die Beziehung zwischen Reststrom (i) und Feldstärke (F) wiedergegeben werden kann durch die Formeln

$$i = AF^2 e^{-B/F} \quad \text{oder} \quad i = CF^{3/2}.$$

Die erste Formel wurde bei Messungen an einer bis 400 Volt oxydierten Aluminiumplatte gefunden. Auch eine bis 20 Volt oxydierte Zirkonplatte gab dasselbe Resultat. Die zweite Formel (Raumladung) wurde an einer bis 500 Volt oxydierten Zirkonplatte gefunden.

Diese Tatsachen sind an und für sich schon Argumente für die Emissionstheorie.

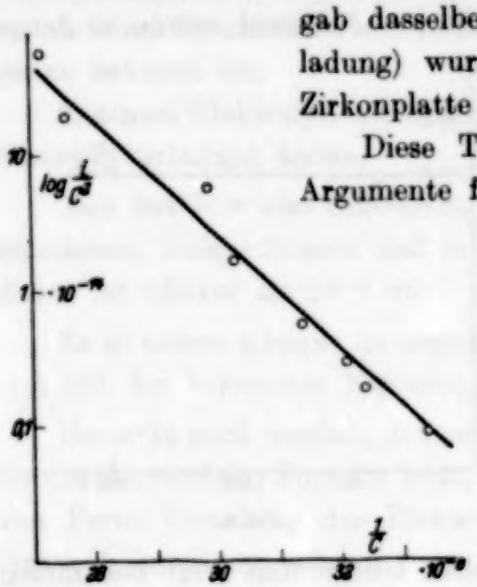


Fig. 5.

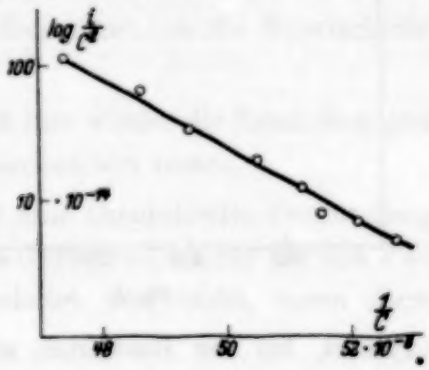


Fig. 6.

Es ist aber schwierig, die kleinen Restströme genau zu messen, weil Nebenleckströme schon bald von derselben Größenordnung werden und zu prozentisch großen Fehlern Anlaß geben.

Darum wurde die Gültigkeit der Emissionsformel auch auf andere Weise bei stärkeren Strömen geprüft.

a) Der folgende Versuch wurde angestellt:

Eine Aluminiumplatte wurde bei konstanter Stromstärke bis 200 Volt oxydiert. Jetzt wurde die Spannung (V) konstant gehalten und, weil $V = Fd$ (Feldstärke × Dicke), war also auch Fd konstant. Der Strom durch die Zelle nimmt nun fortwährend ab, weil die Dicke der Schicht (d) zunimmt und damit F und auch i abnehmen.

In der Formel

$$i = AF^2 e^{-B/F} \quad \text{oder} \quad i = A\frac{V^2}{d^2} e^{-\frac{Bd}{V}}$$

ist jetzt V konstant, und weil d proportional $1/C$ (C = Kapazität) ist kann man eine Beziehung zwischen Strom und Kapazität angeben durch $i = \alpha c^2 e^{-\beta/c}$, wo α und β Konstanten sind.

In unserem Versuch muß also bei konstanter angelegter Spannung und abnehmender Stromstärke jedesmal die Kapazität gemessen werden. Die letztere Formel muß dann die Beziehung zwischen Strom und Kapazität geben.

Beim Experiment wurden Platten von $4{,}5 \times 4{,}5\ \text{cm}^2$ verwendet. Die erste Platte wurde bis 200 Volt oxydiert. Der Strom änderte sich bei 200 Volt von 30 bis 0,03 mA, die Kapazität nahm von 1,58 bis 1,29 μF ab. Alle Messungen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt.

In der Fig. 5 ist für diesen Fall $\log i/c^2$ gegen $1/c$ aufgetragen. Reststrom und Kapazität sind hier für 1 cm² der Platte angegeben. Wie man sieht, ist die Beziehung linear.

In Fig. 6 ist dasselbe für eine andere Platte dargestellt. Diese Platte wurde bis 350 Volt oxydiert.

Auch hier stimmt die Beziehung $i = \alpha c^2 e^{-\beta/c}$ vorzüglich, was also die Gültigkeit der Relation $i = AF^2 e^{-B/F}$ beweist und somit die Auffassung stützt, daß der Vorgang auf Emission beruht.

b) Aus diesen Messungen lassen sich noch weitere Folgerungen ziehen. Weil $i = AF^2 e^{-B/F}$ und $F = \dfrac{V}{d}$ (d = Dicke), ist auch

$$i = A \frac{V^2}{d^2} e^{-\frac{Bd}{V}}.$$

Nun ist $d = \dfrac{KO}{4\pi C}$, wo K die Dielektrizitätskonstante der Oxydhaut, O die Oberfläche des Kondensators und C die Kapazität sind; es gilt also:

$$i = \frac{16\pi^2 A V^2}{K^2 O^2} C^2 e^{-\frac{BKO}{4\pi VC}}.$$

Wir schreiben $i = \alpha c^2 e^{-\beta/c}$. Dann ist

$$^e\log \frac{i}{c^2} = {}^e\log \alpha - \frac{\beta}{c}$$

und

$$\frac{\delta\, {}^e\log \dfrac{i}{c^2}}{\delta \dfrac{1}{c}} = -\beta \quad \text{oder} \quad \frac{\delta\, {}^{10}\log \dfrac{i}{c^2}}{\delta \dfrac{1}{c}} = -\beta\, {}^{10}\log e.$$

Hier steht auf der linken Seite die Neigung der Geraden, die wir in Fig. 5 und 6 finden. Weil wir diese Neigung kennen, kennen wir auch β. Zuerst sehen wir folgendes:

Weil $\beta = \frac{BKO}{4\pi V}$, müssen die Neigungen in den Fig. 5 und 6 sich umgekehrt wie die Spannungen verhalten, bis zu denen die Platten oxydiert sind. In den Fig. 5 und 6 verhalten sich die Neigungen wie 348 : 200 und die Spannungen wie 200 : 350, was also genau stimmt.

c) Wir können jetzt auch den Wert von B berechnen. In der Formel $\beta = \frac{BKO}{4\pi V}$ kennen wir die Oberfläche der gebrauchten Platten O, die angelegte Spannung V, den Wert der Dielektrizitätskonstante K [1]) (ungefähr 11). In Fig. 5 hat β [10]log e den Wert $-4{,}2 \cdot 10^5$ und in Fig. 6 ist β [10]log $e = -2{,}48 \cdot 10^5$. Den Wert von B findet man für Fig. 5 als $2{,}18 \cdot 10^8$ und für Fig. 6 als $2{,}26 \cdot 10^8$. Man kann auch A für beide Fälle berechnen und findet dann für den in Fig. 5 dargestellten Fall $A = 1{,}4 \cdot 10^{-6}$ und im Falle der Fig. 6 $A = 2{,}3 \cdot 10^{-6}$.

Man kann also die Emissionsformel darstellen durch

$$i = 2 \cdot 10^{-6} F^2 e^{-\frac{2{,}2 \cdot 10^8}{F}} \text{ Volt} \cdot \text{Amp/cm}^2 \text{ [2])}.$$

Bemerkt muß werden, daß die Werte für A und B außer von der Temperatur auch vom Leitvermögen und von der Art des Elektrolyten abhängen. A hängt auch von der Oberflächenbeschaffenheit der gebrauchten Platten ab. Im allgemeinen ist der Wert von B gut reproduzierbar und die Werte für A fallen ziemlich weit auseinander.

4. In Fig. 7 ist noch einmal angegeben, daß die Formel $i = AF^2 e^{-B/F}$ stets gültig ist. Die Messungen sind hier an einer bis 360 Volt oxydierten Platte ausgeführt. Der Reststrom betrug noch etwa 90 mA. In diesem Augenblick wurde schnell der Strom bei einigen Spannungen zwischen 320 und 360 Volt gemessen. Ziel war, zu zeigen, daß die Emissionsformel jeden Augenblick während des Oxydierprozesses den Vorgang gut wieder-

[1]) A. Claassen, ZS. f. Phys. **74**, 603, 1932. — [2]) Es ist merkwürdig, daß in dieser Formel für A und B Werte auftreten, die von derselben Größenordnung sind wie in der Formel für die kalte Emission der Metalle. Diese letzte Formel gibt

$$i = 6{,}2 \cdot 10^{-6} \frac{W_i^{1/2}}{W_i \varphi^{1/2}} F^2 e^{-\frac{6{,}8 \cdot 10^7 \varphi^{3/2}}{F}}$$

Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 699, 1929.

gibt. Zwar ist der Meßbereich klein, aber man hat den Vorteil, starke Ströme zu messen (von 8 bis 90 mA). Die Messungen sind bei 90^0 und bei 100^0 vorgenommen. Der Wert von B berechnet sich zu $2{,}2 \cdot 10^8$, was in guter Übereinstimmung mit den oben mitgeteilten B-Werten ist. Der Wert von A ist hier $5 \cdot 10^{-8}$, was etwa 40mal kleiner ist als der oben gefundene Wert von A. Teilweise rührt dies von der Temperaturabhängigkeit von A her, teilweise von einer anderen Oberflächenbeschaffenheit.

Nun ist bei 100^0 C der Reststrom etwa viermal so groß wie bei 20^0 C, also ist A hier noch zehnmal so groß wie der unter 3c) gefundene Wert. Die Übereinstimmung ist also gut, wenn man die Schwierigkeit der Messungen in Betracht zieht.

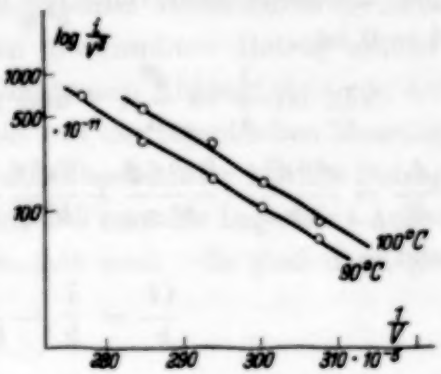


Fig. 7.

5. Bringt man eine Aluminiumplatte als positive Elektrode in einen Elektrolyten und legt man eine Spannung an, so wird das Aluminium vom Sauerstoff angegriffen. Sobald eine sehr dünne Oxydhaut gebildet ist, können wir den Strom, der durch das System geht, als Emissionsstrom auffassen.

Während des Formierprozesses stehen also Strom und Feldstärke durch die Formel $i = A F^2 e^{-B/F}$ miteinander in Beziehung. Und weil $F = \frac{V}{d}$ (d = Dicke) ist, ist auch

$$i = A \frac{V^2}{d^2} e^{-\frac{B d}{V}}$$

oder

$$i = \frac{a}{d^2} e^{-b d}, \quad \text{wo} \quad a = A V^2 \quad \text{und} \quad b = \frac{B}{V}.$$

Wir halten nun während des Formierens die Spannung konstant, also sind auch a und b konstant.

Weiter gilt für das Wachsen der Schicht

$$i \, \Delta t = k \, \Delta d,$$

wo Δt eine kleine Zeitzunahme, Δd eine kleine Dickezunahme und k eine Proportionalitätskonstante ist, die durch den Nutzeffekt der Sauerstoffentwicklung am Aluminium bestimmt wird.

Dann ist

$$\frac{a}{d^2}\, e^{-bd}\, \Delta t = k\, \Delta d \quad \text{und} \quad \Delta t = \frac{k}{a}\, d^2\, e^{bd}\, \Delta d,$$

$$\frac{t}{k} = \int_0^d \frac{1}{a}\, d^2\, e^{bd}\, \Delta d = \frac{e^{bd}}{b^3 a}\,(b^2 d^2 - 2bd + 2) - \frac{2}{b^3 a}.$$

Die Integrationskonstante $\frac{2}{b^3 a}$ ist dadurch bestimmt, daß für $t = 0$ auch $d = 0$ ist.

Nun ist $\frac{1}{i} = \frac{d^2}{a} e^{bd}$ und also

$$\frac{t}{k} = \frac{e^{bd} d^2}{a b} - \frac{2\, e^{bd} d}{b^2 a} + \frac{2\, e^{bd}}{b^3 a} - \frac{2}{b^3 a} = \frac{1}{i b} - \frac{2}{i d b^2} + \frac{2}{i d^2 b^3} - \frac{2 e^{-bd}}{i d^2 b^3}$$

und

$$\frac{it}{k} = \frac{1}{b} - \frac{2}{b^2 d} + \frac{2}{b^3 d^2} - \frac{2 e^{-bd}}{b^3 d^2}.$$

Wir haben jetzt eine Beziehung zwischen i und t. Weil $b = \frac{B}{V}$ konstant ist (V = konstant) ist d auf der rechten Seite die einzige Variable. Nun weisen Messungen aus — und man kann dies leicht verstehen —, daß, weil der Strom im Anfang sehr groß ist, die Haut bald gebildet ist. Also ändert sich d nur in den ersten Augenblicken des Stromdurchgangs stark Nachher ändert sich die Dicke nur um etwa 20%.

Nun ist $b = \frac{B}{V}$ zu der Größe β in Beziehung zu bringen, welche wir oben verwendeten (siehe 3, oben), und zwar ist $\beta = \frac{BKO}{4\pi V}$.

Also ist $\beta = \frac{KO}{4\pi} b$, und weil die Oberfläche (O) klein ist, ist β nur um einen kleinen Zahlenfaktor von b verschieden. Für β wurde oben etwa 10^6 gefunden (siehe oben). Für 200 Volt angelegte Spannung ist die Schichtdicke $\pm 10^{-5}$ cm.

Für obenstehende Formel sehen wir also, daß auf der rechten Seite der Term $1/b$ überwiegend der größte ist.

Mit kleinen Fehlern können wir also schreiben

$$\frac{it}{k} = \frac{1}{b} \quad \text{oder} \quad it = \text{const},$$

wenn auch k konstant ist (d. h. der Teil des entwickelten Sauerstoffs, der während des Prozesses zum Oxydieren gebraucht wird).

Wir sehen also, daß, wenn man eine Aluminiumplatte bei konstanter Spannung oxydiert, das Produkt von Strom und Zeit konstant sein muß.

Nun ist das Experiment nicht genau so anzustellen. Wenn man z. B. 200 Volt an eine blanke Aluminiumplatte in einem Elektrolyten anlegt, bekommt man zuerst einen sehr starken Strom, der sehr schnell abnimmt, einen relativ großen Spannungsabfall im Elektrolyten verursacht und den Elektrolyten erwärmt, wodurch die Stromstärke sehr stark geändert wird.

Darum ist der Versuch folgenderweise gemacht.

Bei konstanter Temperatur wurde ein konstanter Strom durch die Zelle geschickt, die Spannung wurde bis auf den gewünschten Betrag erhöht. Von diesem Augenblick an wird die Stromabnahme in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Man fängt jetzt also zu spät mit der eigentlichen Messung an und muß deswegen jede Zeitangabe um einen bestimmten kleinen Betrag erhöhen. Man kann dies auch so ausdrücken, daß man die Lage der i-Achse der gleichseitigen Hyperbel $i \cdot t = \text{const}$ suchen muß. Es muß dann gefunden werden

$$i \cdot t = \text{const}.$$

Fig. 8 gibt die Messung der Stromstärke mit der Zeit. Die Strom-Zeit-Messung beginnt hier für $i = 120$ mA und, wie eine einfache Berechnung lehrt, etwa 4 Minuten zu spät.

In Fig. 9 ist $1/i$ gegen t aufgetragen. Wie man sieht, bekommt man eine Gerade; die Beziehung $i \cdot t = \text{const}$ ist also gut erfüllt.

Nur nach längerer Zeit nimmt das Produkt $i \cdot t$ zu und gilt die Beziehung $i \cdot t = \text{const}$ nicht mehr. Dies kann zwei Ursachen haben. Erstens kann für kleine Stromstärken der Wirkungsgrad der Oxydation (d. h. der Teil des Sauerstoffs, der zum Oxydieren gebraucht wird) abnehmen. Zweitens besteht aber die Möglichkeit, daß neben dem sogenannten Leckstrom (Emissionsstrom) ein

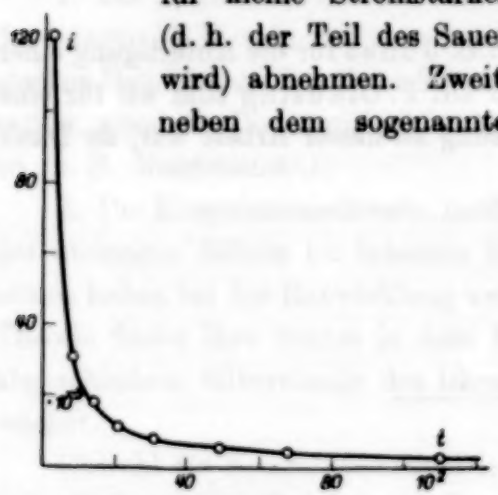


Fig. 8.

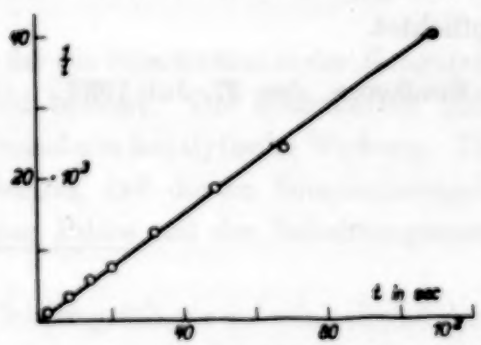


Fig. 9.

wirklicher Leckstrom auftritt, der von Verunreinigungen im Aluminium herrührt. Denn auch das reinste Aluminium enthält immer noch Eisen,

Silicium und oft Kupfer. Besonders die Eisen-Aluminium-Legierungen sind schädlich. Ein Versuch lehrte, daß diese Legierung nicht oxydiert. Wenn also Eisen anwesend ist, ist immer ein Teil der Oberfläche ohne Oxydhaut. Hier ist also immer ein wirklicher Leckstrom, der zwar klein ist, denn im allgemeinen ist nur wenig Eisen vorhanden, der sich aber bei schwachen Strömen (Emissionsströmen) geltend macht und einen größeren Emissionsstrom vortäuscht.

Wie man leicht einsehen kann, wird dieser schwache Leckstrom nur dann auf die obengenannten Messungen Einfluß haben, wenn der Emissionsstrom von derselben Größenordnung ist wie der Leckstrom.

Schlußbemerkungen.

Aus obenstehenden Versuchen kann man schließen, daß auch für elektrolytische Gleichrichter die verschiedenen Erscheinungen mit Hilfe der Emissionstheorie erklärt werden können.

Auch für die Elektronenemission der Elektrolyte gilt zwischen Strom und Feldstärke die Beziehung

$$i = AF^2 e^{-B/F}.$$

Die Elektronenemission ist hier dadurch kompliziert, daß die Elektronen zuerst von den hydratisierten Ionen losgerissen werden müssen und dann in die Sperrschicht eintreten. Auch die Dichte der negativen Ionen in der Nähe der Sperrschicht, die von der angelegten Spannung abhängen muß, wird hier eine Rolle spielen.

Zum Schluß möchten wir Herrn Dr. B. Jonas für die Anfertigung einer Fe—Al-Legierung danken. Auch Herrn Dr. P. Clausing sind wir für eine Bemerkung, die zum Teil die Veranlassung zu dieser Arbeit war, zu Dank verpflichtet.

Eindhoven, den 27. Juli 1933.

Über die Solarisation der photographischen Platten.

Von **Alexander Smakula** in Heidelberg.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 6. November 1933.)

Es wird die Abhängigkeit der Schwärzung von der Wellenlänge im Solarisationsgebiet und im normalen Belichtungsgebiet untersucht. Die Wellenlängen bei 400 mμ schwärzen die AgBr-Platten am stärksten und solarisieren am stärksten. Die selektive Wirkung der Wellenlängen bei 400 mμ wird mit der verschiedenen Eindringungstiefe verschiedener Wellenlängen und mit der Absorption des Broms bei 400 mμ erklärt.

Die Schwärzung der photographischen Platte zeigt bekanntlich keinen einfachen Zusammenhang mit der Belichtungsenergie. Bei kleinen Lichtenergien einer bestimmten Wellenlänge (abgesehen von der sogenannten Unterbelichtung) nimmt zuerst die Schwärzung proportional der auffallenden Energie zu. Bei weiterer Belichtung nähert sie sich einem Sättigungswert. Belichtet man die Platte noch stärker, so nimmt die Schwärzung ab. Diese Abnahme der Schwärzung mit zunehmender Belichtungsenergie nennt man Solarisation.

Der photochemische Prozeß bei der Belichtung der Platte, sowie der chemische Prozeß bei der Entwicklung, sind weitgehend geklärt. Über die Erscheinung der Solarisation sind die Meinungen noch verschieden. Abgesehen von den älteren Erklärungen der Solarisation, die als widerlegt zu betrachten sind, stehen sich zur Zeit zwei Theorien gegenüber[1]).

1. Die Regressionstheorie, nach der die Solarisation in der Zerstörung des latenten Bildes durch Brom besteht, infolge des hohen Bromdruckes bei starker Belichtung. Für diese Theorie spricht das Verschwinden der Solarisation, wenn die Platte mit einem halogenabsorbierenden Stoff imprägniert ist (z. B. Natriumnitrit).

2. Die Koagulationstheorie, nach der die Solarisation in der Koagulation des atomaren Silbers im latenten Bild besteht. Die koagulierten Silberatome haben bei der Entwicklung verminderte katalytische Wirkung. Diese Theorie findet ihre Stütze in dem Befund, daß die im Solarisationsgebiet abgeschiedene Silbermenge des latenten Bildes mit der Belichtungsenergie wächst.

Obwohl die Koagulationstheorie leistungsfähiger zu sein scheint, lassen sich alle bisherigen Befunde mit ihr nicht einwandfrei erklären. Es erschien

---

[1]) Handb. d. Photographie **5**, 271, 1932. Dort auch die ausführliche Literaturzusammenstellung.

deshalb wichtig, nach neuen Erscheinungen zu suchen, die nur für eine der beiden Theorien sprechen.

Die Solarisation wird durch gewöhnliches Licht, Röntgenstrahlen und Korpuskularstrahlen hervorgerufen. Ob alle Strahlen gleich stark solarisierend wirken, wurde bis jetzt nicht geprüft.

In dieser Arbeit soll die Abhängigkeit der Solarisation von der Wellenlänge im sichtbaren und ultravioletten Gebiet untersucht werden.

Die Versuchsanordnung war ganz einfach. Das Hg-Spektrum einer Quarzlampe (120 Volt, 3 Amp.) wurde mit dem Steinheil-Spektrographen (Öffnungsverhältnis 1 : 3,5) bei verschiedenen Belichtungszeiten (1 Sekunde bis 2 Minuten) aufgenommen. Die Hg-Lampe befand sich in einem Abstande von 10 cm vor dem Spektrographenspalt. Die Spaltbreite war 0,2 mm.

Fig. 1 zeigt uns einen Abzug der Perutz-Platte (Perorto, Anti-Halo-Rapid) mit 8 Hg-Spektren. Die Belichtungszeit wurde von einem Spektrum

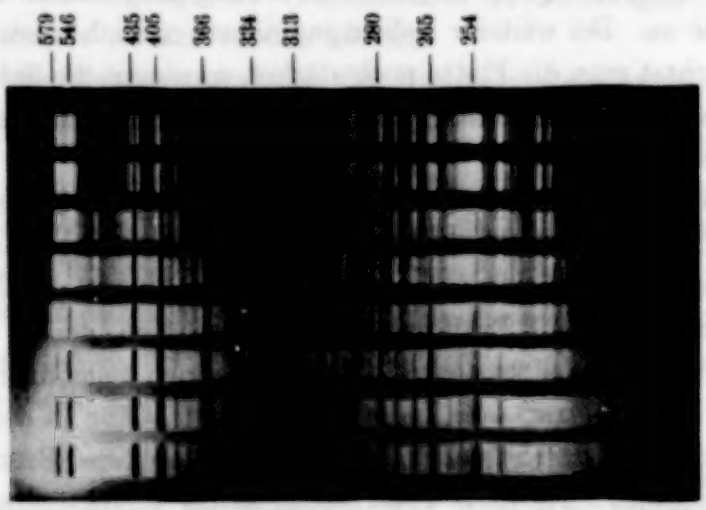


Fig. 1. Hg-Spektren im Belichtungsgebiet der Solarisation. Die Belichtungszeit wurde jeweils wie 1 : 2 variiert, von oben angefangen.

zum nächsten wie 1 : 2 variiert. Die Zunahme der Schwärzung der einzelnen Linien entspricht der Zunahme der Solarisation. Man sieht schon aus der Fig. 1, daß keineswegs alle Wellenlängen gleich stark solarisierend wirken. Da aber die Intensität der einzelnen Linien verschieden ist, kann man aus der Fig. 1 noch nicht sagen, welche Wellenlängen die stärkste Solarisation hervorrufen. Um das festzustellen, wurden die Schwärzungen der einzelnen Linien ausphotometriert und in Fig. 2 in die Abhängigkeit von der auffallenden Energie, umgerechnet in eingestrahlte Quanten, gebracht. In der Tabelle 1 sind die relativen Intensitäten der benutzten Hg-Linien zusammengestellt.

Tabelle 1.
Relative Intensitäten der benutzten Hg-Linien.

Wellenlängen mμ	579	546	435	405	366	313	254
Relative Intensitäten . . .	123	108	90	50	121	86	35

Die langwelligen Linien 579 und 546 mμ solarisieren nur sehr schwach. Die Linien 436, 405 und 365 mμ wirken am stärksten, die kurzwelligen Linien von 313 bis 254 mμ wirken wieder schwächer.

Die Solarisation zeigt ein stark ausgeprägtes Maximum in ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge bei 400 mμ. Am besten sieht man das aus der Fig. 3, in der als Abszissen die Wellenlängen, als Ordinaten die

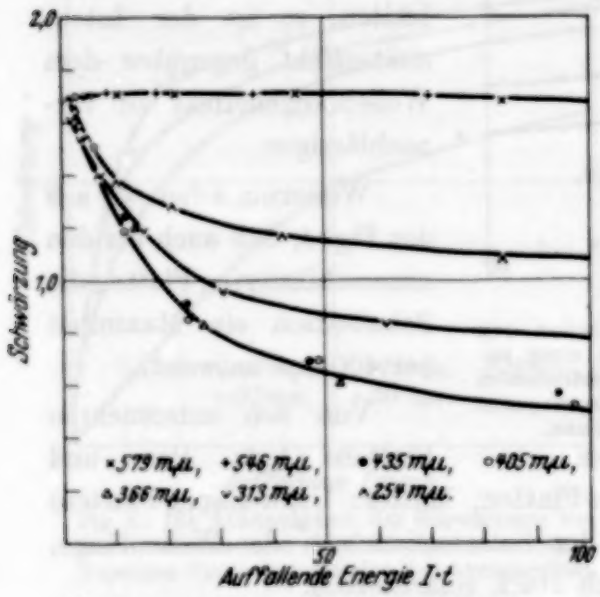


Fig. 2. Die Abhängigkeit der Solarisation von der Intensität und Wellenlänge einer sensibilisierten Ag Br-Platte. (Die Energien bei verschiedenen Wellenlängen sind jeweils auf gleiche Quantenzahl umgerechnet.)

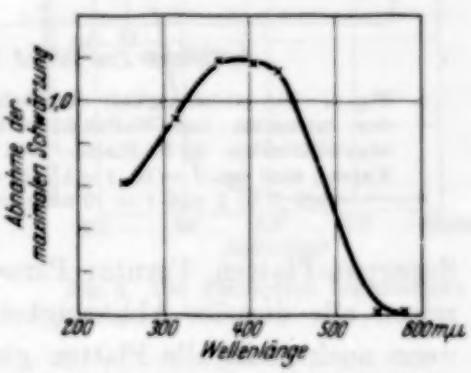


Fig. 3. Abhängigkeit der Solarisation von der Wellenlänge.

Differenzen zwischen der maximalen Schwärzung und der Schwärzung bei der Belichtungsenergie $J \cdot t = 100$ aufgetragen sind.

Die Abhängigkeit der Solarisation von der Wellenlänge könnte durch folgendes vorgetäuscht werden:

1. Die Solarisation ist stark von der Intensität der eingestrahlten Linie abhängig. Dadurch kann die gefundene Wellenlängenabhängigkeit stark beeinflußt werden.

2. Die Solarisationsaufnahmen wurden mit gewöhnlichen Platten durchgeführt, die Sensibilisatoren enthalten, die sich auch auf die Solarisation bemerkbar machen könnten.

Um diese Einwände zu prüfen, wurde die Solarisation an Ag Br-Platten, die keinen Sensibilisator enthielten, untersucht und die Abhängigkeit von der Intensität geprüft. Das Resultat sehen wir in der Fig. 4. Die gestrichelten Kurven sind bei zehnfacher Intensität, dafür zehnmal kürzerer Zeit als die ausgezogenen, aufgenommen. Man erhält bei zehnfacher Intensität eine Erhöhung der Solarisation um 10%. Da die Intensitäten der benutzten Hg-Linien sich maximal wie 1 : 3,5 verhielten, so ist der Intensitätseffekt gegenüber dem Wellenlängeneffekt zu vernachlässigen.

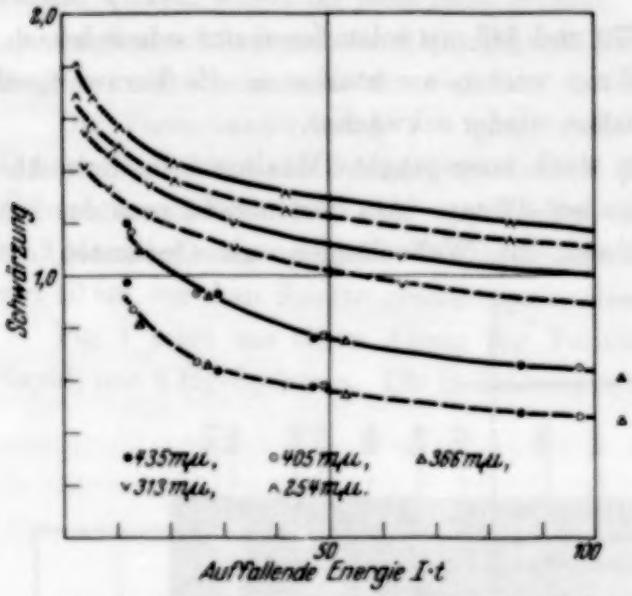


Fig. 4. Die Abhängigkeit der Solarisation von der Intensität und Wellenlänge bei einer unsensibilisierten Ag Br-Platte. Die gestrichelten Kurven sind bei $J = 10$, $t = 1$, die ausgezogenen bei $J = 1$ und $t = 10$ aufgenommen.

Weiterhin sehen wir aus der Fig. 4, daß auch bei den unsensibilisierten Platten die Solarisation ein Maximum bei 400 mμ aufweist.

Von den untersuchten Platten (Agfa: Pan- und Superpan-Platten, Perutz: Perorto-Platten, Matter: Ultra-Rapid-Platten) zeigen alle dieselbe Abhängigkeit der Solarisation von der Wellenlänge, wenn auch nicht alle Platten gleich stark solarisierten.

Dieselbe Wellenlängenabhängigkeit der Solarisation zeigen die Platten auch bei ganz langen Belichtungen (bis zu 1 Stunde), wenn auch die Unterschiede zwischen den einzelnen Wellenlängen kleiner werden.

Die bisherigen Resultate stehen weder mit der Koagulationstheorie noch mit der Regressionstheorie im Widerspruch. Um dem Wesen der Solarisation näherzukommen, wurde auch die Schwärzung bei der normalen Belichtung in Abhängigkeit von der Wellenlänge untersucht.

Es zeigte sich, daß die Wellenlängenabhängigkeit der Schwärzung parallel der der Solarisation geht. Die Wellenlängen, die am stärksten solarisieren, schwärzen auch die Platten am stärksten.

In der Fig. 5 sind die Schwärzungskurven im normalen Belichtungsgebiet aufgetragen. Die Wellenlänge 405 mμ schwärzt die Platte am stärksten, die langen und die kurzen Wellen wirken schwächer.

Jones und Sandvik[1]) haben die Abhängigkeit der Schwärzung von der Wellenlänge im Gebiet 700 bis 300 mμ an vier verschiedenen AgBr-Emulsionen untersucht. Sie finden eine maximale Schwärzung bei 350 mμ. Allerdings wurden die Energiemessungen der Wellenlängen 350 und 300 mμ einer Wolframlampe nach dem Wienschen Strahlungsgesetz berechnet. Auch die Reflexionen an Linsen und Prismen des Spektrographen wurden nur rechnerisch berücksichtigt. Da die Intensität einer Wolframlampe im Gebiet 300 bis 350 mμ nur sehr schwach ist, kann die berechnete Energie

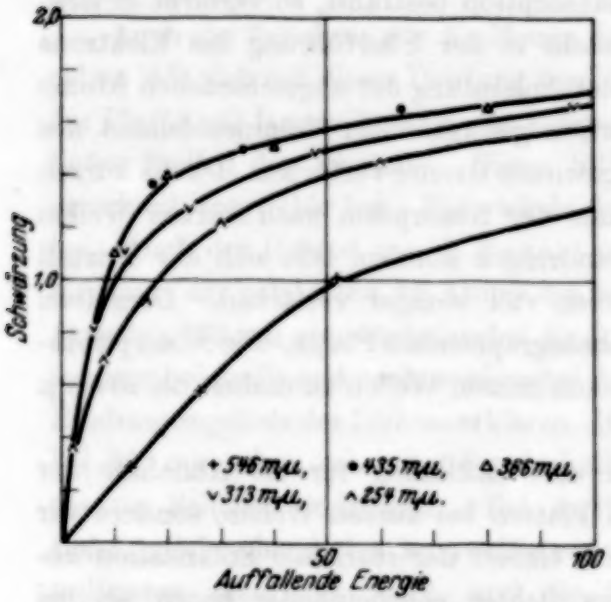


Fig. 5. Die Abhängigkeit der Schwärzung von der Intensität und Wellenlänge einer Agfa-Superpan-Platte im normalen Belichtungsgebiet.

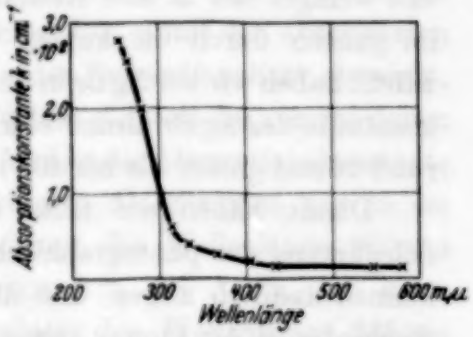


Fig. 6. Die Absorption der Gelatine.

von der wirklichen sich stark unterscheiden. Auch der unstetige Verlauf der Schwärzungskurven unterhalb 400 mμ spricht für einen Fehler der Energiebestimmung in diesem Gebiet. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, daß auch die von Jones und Sandwik untersuchten Platten ein Empfindlichkeitsmaximum bei 400 mμ haben.

Die Abnahme der Schwärzung bei langen Wellen ist ohne weiteres verständlich, wenn man bedenkt, daß in diesem Gebiet der photographische Prozeß über den Sensibilisator geht. Es führt nicht jedes absorbierte Lichtquant zu einem Ag-Atom, wie es im Gebiet von 400 mμ ist.

Die schwächere Schwärzung unterhalb 400 mμ kann man zuerst durch die Absorption der Gelatine zu erklären versuchen. In der Fig. 6 ist die Absorptionskurve der Gelatine wiedergegeben. Die Absorptionskurve der

[1]) L. A. Jones u. O. Sandvik, Journ. Optical Soc. Amer. **12**, 401, 1926.

Gelatine steigt nach kurzen Wellen an. Die Absorptionskonstante des AgBr ist aber in diesem Gebiet 10^4mal größer[1]) als die der Gelatine. Demnach ist die Gelatineabsorption gegenüber AgBr-Absorption zu vernachlässigen, wenn auch AgBr nur rund den zehnten Teil der Gelatinedicke ausmacht.

Wir müssen nach einem anderen Grund der Abnahme der Schwärzung bei kurzen Wellen suchen. Dazu wollen wir die photochemischen Erscheinungen der Alkalihalogenide heranziehen[2]). Wenn man nämlich einen KBr-Kristall im Gebiet der Eigenabsorption bestrahlt, so verfärbt er sich. Dieser photochemische Prozeß besteht in der Überführung des Elektrons vom Bromion zum Kaliumion. Einer Anhäufung der abgeschiedenen Atome ist eine Grenze durch Rekombination gesetzt. Ein Volumenelement des Kristalls läßt sich nur bis zu einer gewissen Grenze verfärben. Da die kurzen Wellen wegen der starken Zunahme der Absorption nach kurzen Wellen viel weniger tief in den Kristall eindringen können, läßt sich der Kristall im ganzen durch die kurzen Wellen viel weniger verfärben. Denselben Effekt haben wir bei AgBr in der photographischen Platte. Die Absorptionskonstante des AgBr nimmt stark nach kurzen Wellen zu und ist bei 254 mμ rund 26mal größer als bei 405 mμ.

Damit haben wir nicht nur eine Erklärung für die Abnahme der Schwärzung der photographischen Platten bei kurzen Wellen, sondern wir können dadurch zeigen, daß die im Gebiet der stärksten Solarisation abgeschiedenen Ag-Atome keineswegs dichter nebeneinander liegen als bei kurzen Wellen. Eine stärkere Koagulation der Ag-Atome bei 400 mμ ist demnach unwahrscheinlich.

Die Abhängigkeit der Solarisation von der Wellenlänge läßt sich durch die Koagulationstheorie kaum erklären. Viel wahrscheinlicher handelt es sich bei der Solarisation um einen Regressionseffekt.

Bei den kurzen Wellen liegen die abgeschiedenen Ag-Atome des latenten Bildes an der Oberfläche der AgBr-Kristalle. Das entwickelte Brom kann hier leicht entweichen. Bei 400 mμ sind die Ag-Atome viel tiefer in den Kristallen verteilt. Beim Entweichen des Broms aus den tieferen Stellen der Kristalle kann eher ein Zusammenstoß mit den Ag-Atomen stattfinden und zur Bildung eines AgBr-Moleküls führen.

Diese Rückbildung wird noch dadurch begünstigt, daß Brom ein Absorptionsmaximum bei 400 mμ[3]) mit einem starken Abfall nach kurzen

[1]) R. Hilsch u. R. W. Pohl, ZS. f. Phys. **64**, 606, 1930. — [2]) A. Smakula, ebenda **63**, 762, 1930. — [3]) Siehe K. F. Bonhoeffer u. P. Harteck, Grundlagen der Photochemie 1933.

Wellen hat. Das Licht unterhalb 510 mμ spaltet das Brommolekül in ein normales und ein angeregtes Atom. Die angeregten Bromatome können besonders leicht mit den Ag-Atomen reagieren. Vielleicht wird überhaupt die Rekombination der AgBr-Moleküle erst durch die Anwesenheit der angeregten Br-Atome möglich.

Für diese Deutung der Solarisation spricht auch die Feststellung, daß AgCl-Platten angeblich nicht solarisieren. Da das Absorptionsmaximum des Chlors erst bei 340 mμ liegt, wird die Solarisation erst im ultravioletten Gebiet stark sein.

Auch die Zunahme der Ag-Menge des latenten Bildes im Solarisationsgebiet läßt sich mit dieser Deutung vereinbaren. Bei starker Überbelichtung der Platte mit langwelligem Licht entsteht ein großer Teil der Ag-Atome in tiefen Stellen der Kristalle. Dieses Silber bleibt von der Rekombination verschont, trägt aber beim Entwickeln der Platte zur Schwärzung nur wenig bei. Auch der Befund von J. Eggert und Noddack[1]), nach welchem die Zunahme der gebildeten Ag-Atome des latenten Bildes mit den absorbierten Quanten 365 mμ am stärksten bei AgJ von der Proportionalität abweicht, weniger bei AgBr und noch weniger bei AgCl, läßt sich mit der verschiedenen Eindringungstiefe des Lichtes erklären. Bei AgJ ist die Absorptionskonstante bei 365 mμ schon sehr groß[2]), deshalb können die Strahlen nur in die oberste Schicht eindringen. Bei AgBr dringt die Wellenlänge 365 mμ tiefer, entsprechend der kurzwelligeren Absorption des AgBr. Am kurzwelligsten absorbiert AgCl, und die Strahlen der Wellenlänge 365 mμ können noch tiefer eindringen.

Zusammenfassung. Die Solarisation der AgBr-Platten zeigt eine starke Abhängigkeit von der Wellenlänge mit einem Maximum bei 400 mμ. Dieselbe Wellenlängenabhängigkeit zeigen die Schwärzungskurven im normalen Belichtungsgebiet.

Die Solarisation wird durch die Rückbildung von AgBr-Molekülen unter der Einwirkung der (angeregten) Bromatome erklärt.

Herrn Prof. J. Eggert danke ich für die unsensibilisierten Platten und für wertvolle Hinweise in der Diskussion.

Heidelberg, Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Institut für Physik.

---

[1]) J. Eggert u. W. Noddack, ZS. f. Phys. **31**, 939, 1925. — [2]) R. Hilsch u. R. W. Pohl, ebenda **48**, 384, 1928.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg, Institute für Physik und Chemie.)

Magnetische Untersuchungen an organischen Radikalen [1]).

Von **Helmut Katz** in Heidelberg.

(Eingegangen am 6. November 1933.)

Es werden die bisher bekannten Wertigkeitsstufen des Stickstoffs auf ihr magnetisches Verhalten hin untersucht und die Ergebnisse mit der Lewisschen Paarungstheorie und Boses magnetischer Theorie verglichen.

1. Man führt heute die homöopolare chemische Bindung auf Paare von Elektronen zurück, die den verknüpften Atomen gemeinsam sind[2]). Nach G. N. Lewis[3]) ist diese Elektronenpaarung magnetischer Natur, indem die beiden Elektronen, die einer Bindung angehören, entgegengesetzt gerichtete Momente haben, die einander aufheben. Verbindungen mit nur gepaarten Elektronen — hierher gehört die überwiegende Mehrzahl der bekannten organischen Verbindungen — müssen daher diamagnetisch sein, solche mit ungerader Elektronenzahl aber paramagnetisch; denn sie besitzen notwendigerweise ein ungepaartes Elektron mit einem freien magnetischen Moment.

2. Das magnetische Moment ist nach P. Langevin eine für jedes Atom vorgegebene feste Größe, nämlich das resultierende Moment der Umlaufbewegung aller im Atom enthaltenen Elektronen um den Kern. Nach der Ausdrucksweise der Quantentheorie, die die Langevinschen Vorstellungen in den Grundzügen übernommen hat, ist es daher zur resultierenden Nebenquantenzahl $\bar{l}$ proportional. Heute nimmt man statt $\bar{l}$ die resultierende innere Quantenzahl $\bar{j}$, weil man auch der Eigenrotation des Elektrons Drehimpuls und magnetisches Moment zuschreiben muß. Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität kommt dadurch zustande, daß freie Drehbarkeit der Moleküle im Magnetfeld vorausgesetzt wird.

In neuerer Zeit wurde von D. M. Bose[4]) eine magnetische Theorie entwickelt, nach der $\bar{l}$ überhaupt nichts zum Magnetismus beiträgt und die

---

[1]) Eine ausführlichere Darstellung unter Betonung der chemischen Gesichtspunkte erfolgt durch R. Kuhn und H. Katz in Liebigs Annalen der Chemie. Eine vorläufige Mitteilung findet sich in der ZS. f. angew. Chem. **46**, 478, 1933. — [2]) Beide gepaarte Elektronen sind dabei dem Atomverband von jedem der beiden miteinander verknüpften Atome zuzurechnen. — [3]) Chem. Rev. **1**, 231, 1925. — [4]) D. M. Bose, ZS. f. Phys. **43**, 864, 1927.

Temperaturabhängigkeit auf ganz andere Weise zustande kommt. Es soll das magnetische Moment des Atoms oder Ions keine unveränderliche Größe mehr sein, sich vielmehr zusammensetzen aus den Kreiselmomenten der in einer unvollständigen Gruppe sich befindenden Elektronen, von denen einige parallel, die übrigen antiparallel zur Feldrichtung liegen. Diese Einstellung ist einem steten Wechsel unterzogen. Jedes Elektron hat dabei ein magnetisches Moment von einem Bohrschen Magneton.

Fragestellung.

3. Es ist von größter Wichtigkeit, in diesem Zusammenhang nicht etwa Metallionen oder Metallkomplexe zu untersuchen, wo innere Elektronen den Magnetismus verursachen, sondern solche Atome, deren magnetisch wirksame Elektronen gleichzeitig Valenzelektronen sind oder sein können. Es müssen also Atome niederer Ordnungszahl sein, wobei noch darauf zu sehen ist, daß die Valenz möglichst vielgestaltig auftreten kann.

Reich an Verbindungen mit unpaarer Elektronenzahl, die man als freie Radikale bezeichnet, ist die organische Chemie, und hier ist es vor allen Dingen der Stickstoff, der sich durch besondere Mannigfaltigkeit der Wertigkeitsstufen auszeichnet. Man kennt dreiwertigen (N_{III}) und vierwertigen, positiv geladenen Stickstoff (N^{+}_{IV}) mit je acht äußeren Elektronen, aber auch Verbindungen mit zweiwertigem (N_{II}), dreiwertigem, positiv geladenem (N^{+}_{III}) und vierwertigem Stickstoff (N_{IV})[1]). N_{II} und N^{+}_{III} haben sieben äußere Elektronen und N_{IV} deren neun. Diesen Fällen gilt unser Interesse.

Meßanordnung und Berechnung.

4. Verwandt wird eine Wägemethode, die in gleicher Weise gestattet, Lösung und feste Substanz zu messen; deswegen wurde das *Meßgefäß* in der Mitte durch eine Trennungswand in zwei Hälften geteilt. Bei Lösungen wird Lösung gegen Lösungsmittel, bei festen Substanzen Kristallpulver gegen Luft gemessen. Das Meßgefäß, umgeben von einem *Thermostaten*, hängt an einer *Dämpfungswaage* von Bunge, Hamburg (Genauigkeit 10^{-5} g). Gemessen wird in einem Temperaturbereich von 1^0 C bis 95^0 C. Gegen störende Wärmeströmung ist dabei weitgehend geschützt.

Der Elektromagnet ist das kleine du Boissche Modell von Hartmann u. Braun, Frankfurt a. M.

---

[1]) Zur Frage der Existenz des vierwertigen N s. Fußnote 1 auf S. 238.

5. Zur Auswertung müssen bei unseren erhaltenen σ-Werten (σ = molare Suszeptibilität) zuerst die diamagnetischen Korrektionen σ_0 angebracht werden, die wir entweder nach Pascal[1]) berechneten oder durch Messung der um ein H-Atom reicheren Verbindungen direkt experimentell bestimmten. Die erhaltenen korrigierten Werte $\sigma_k = \sigma - \sigma_0$ werden wie üblich, im $1/\sigma_K$, T-Diagramm (T = absolute Temperatur) aufgetragen und c = cotg des Neigungswinkels gegen die T-Achse bestimmt. Daraus berechnet sich die Weisssche Magnetonenzahl mit Hilfe der Beziehung

$$n_w = 14{,}06\sqrt{c}.$$

Ergebnisse.

6. In Übereinstimmung mit früheren Forschern finden wir auch den dreiwertigen und vierwertig positiv geladenen Stickstoff stets diamagnetisch. Dagegen sind sämtliche andere Wertigkeitsstufen paramagnetisch. Wir fassen die Ergebnisse in Tabelle 1 zusammen, wobei durch einen Pfeil die paramagnetische Stelle markiert ist.

Diskussion der Ergebnisse.

7. Unsere Ergebnisse zeigen, daß die von G. N. Lewis aufgestellte Regel in jedem von uns untersuchten Fall erfüllt ist. Unpaare Elektronenzahl hat Paramagnetismus, paare Elektronenzahl Diamagnetismus zur Folge[2]). Insbesondere dürfen wir aus dem Diamagnetismus des dreiwertigen Stickstoff schließen, daß die beiden „überzähligen" Elektronen des Stickstoffs unter sich ein Paar („lone pair") bilden. Beim vierwertigen, positiv geladenen Stickstoff sind diese durch ein Paar ersetzt, von denen eines dem Stickstoff, das andere dem Reaktionspartner angehört. Es ist nicht so, daß das Stickstoffatom von vornherein drei ungepaarte Elektronen besitzt und daher maximal drei Bindungen eingehen kann, vielmehr kann auch ein freies Elektron und zwei Paare vorhanden sein, die verschwinden und andauernd wieder neu entstehen und schließlich bei der Reaktion einen anderen Partner bekommen. Wenn wir nun, wie wir das heute allgemein tun, der Eigenrotation ein magnetisches Moment zuordnen, kann nach diesen Überlegungen das resultierende Moment des Atoms keineswegs eine konstante Größe sein, sondern gerade der Wechselwirkung unterliegen, wie sie Bose für seine Theorie voraussetzt. Lewissche Paarungstheorie und Bosesche

[1]) P. Pascal, Ann. chim. phys. **25**, 289, 1912. — [2]) G. N. Lewis selbst hat für α-Naphthyl-diphenyl-methyl Paramagnetismus qualitativ nachgewiesen.

magnetische Theorie stehen rein qualitativ in ausgezeichneter Übereinstimmung.

8. Damit entfällt auch eine schon oft diskutierte Schwierigkeit der Langevinschen Theorie, die freie Drehbarkeit der Atome bzw. Moleküle voraussetzte. Wir dürfen sie für unsere ausgedehnten Molekeln, dazu im Kristallgitter, sicherlich nicht annehmen.

Trotzdem finden wir Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität mit Θ-Werten, die nicht reell zu sein brauchen, was wieder für die Boseschen Anschauungen spricht, da er auf Grund seiner Voraussetzungen, ohne Drehbarkeit des Moleküls als solchen anzunehmen, das Curiesche Gesetz abzuleiten imstande ist, und zwar in seiner ursprünglichen, streng gültigen Form:

$$\sigma \cdot T = c.$$

9. Die quantitative Übereinstimmung der gefundenen Weissschen Magnetonen mit den errechneten ersieht man aus der angeführten Tabelle. Berechnet wird n_w nach der Beziehung

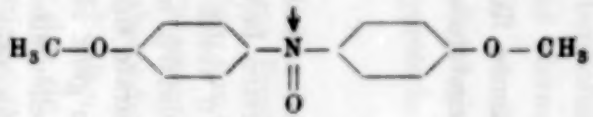
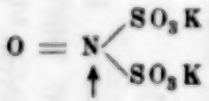
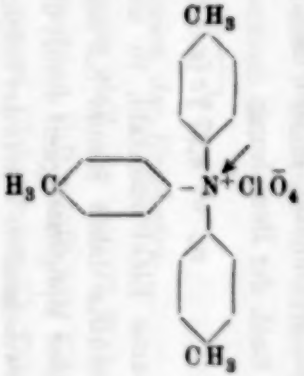
$$n_w = 4{,}97 \sqrt{z\,(z+2)},$$

wobei z die wirksame Elektronenzahl, in unserem Fall ausschließlich 1 zu setzen ist. n_w müßte daher immer 8,6 sein. Die ersten beiden Werte stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit damit überein. Wir wollen auch noch zugeben, daß die abweichenden Werte der folgenden 3, 4 und 5 in mangelnder Reinheit der Substanzen ihre Ursache haben (die Präparate sind alle zersetzlich). Aber gerade die stabilste von allen und dazu ganz einheitliche, die unter 8 angeführte, zeigt starke Abweichung. Wir stellen also nie Überschreitung, dagegen in einem Fall bestimmt eine Unterschreitung der Boseschen Werte fest. Bei unseren gebundenen Atomen stellt der Bosesche Wert den oberen Grenzwert dar, während er für Gase und Ionen verdünnter Lösungen [1]) den unteren Grenzwert darstellt. Vielleicht könnte man sich diese Werte zusammengesetzt denken aus dem Boseschen und einer wenn auch schwach vorhandenen Drehung, die nicht in dem von Langevin geforderten Maß der Temperatur unterliegt, und daher die verschiedenen Θ-Werte bei verschiedener Magnetonenzahl erklären würde. Daß im übrigen, wenn gewisse Richtungen von vornherein ausgezeichnet sind, nicht nur Eigenrotation, sondern auch Zentralbewegung einen Beitrag liefert, wie dies von F. Coeterier [2]) gezeigt wird, ist leicht verständlich.

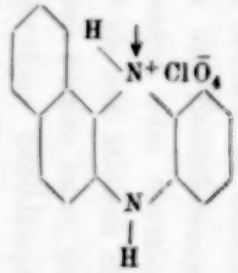
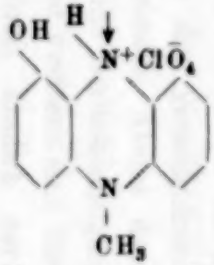
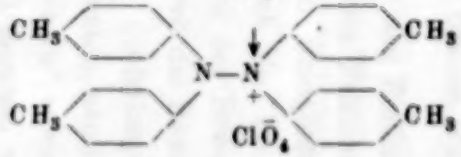
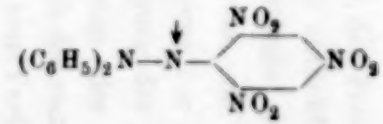
---

[1]) H. Fahlenbrach, Ann. d. Phys. **13**, 265, 1932. — [2]) F. Coeterier, Naturwiss. **21**, 251, Nr. 13, 1933.

Tabelle 1.

Substanzname	Struktur	σ	Θ	n_w
I. N_{IV}.				
1. Di-p-anisylstickstoffoxyd [1])		$115{,}5 \cdot 10^{-5}$	-13^0	8,4 wird durch Vergl. von σ mit 1. zu
2. Nitroso-di-sulfosaures Kalium [2]) . .		$115{,}0 \cdot 10^{-5}$	nicht bestimmt	8,4 angenommen
II. N^+_{III}.				
3. Tri-p-tolylaminium-perchlorat . . .		$105{,}5 \cdot 10^{-5}$	$+2^0$	7,8
4. Tetra-methyl-p-phenylen-diaminium-perchlorat [3])		$104{,}4 \cdot 10^{-5}$	-17^0	8,0

[1]) Diphenyl-stickstoffoxyd und Dinitro-diphenyl-stickstoffoxyd, vgl. L. Cambi u. L. Szegoe, Rend. Ist. Lamb. (2) **66**, 439, 1933. — [2]) In der violetten wässerigen Lösung. Die feste Substanz (braune Kristalle) ist diamagnetisch (dimolekular). Vgl. auch R. W. Asmussen, ZS. f. anorg. Chem. **212**, 317, 1933. — [3]) Dargestellt von Dr. H. Kaltschmitt, unveröffentlicht.

Substanzname	Struktur	σ	Θ	n_w
5. Hydro-p-Naphtho-phenazinium-perchlorat [1]		$102{,}7 \cdot 10^{-6}$	nicht bestimmt	~ 8
6. Dihydro-pyocyaninium-perchlorat [2]		$48{,}8 \cdot 10^{-6}$	—	—
7. Tetra-p-totyl-hydrazinium-perchlorat		$48{,}4? \cdot 10^{-6}$	—	—
III. N_{II}				
8. α-, α'-Diphenyl-p-trinitrophenyl-hydrazyl		$32{,}8 \cdot 10^{-6}$	-20^0	4,5

Θ ist dabei die Weisssche Konstante in Grad absolut.

[1]) Dargestellt von Dr. H. Kaltschmitt, unveröffentlicht. — [2]) Dargestellt von Dr. K. Schön, unveröffentlicht.

10. Neue Anwendungsmöglichkeiten ergeben sich auf Grund der vorliegenden Messungen für die organische Chemie. Da es in vielen Fällen umstritten ist, ob eine Substanz monomolekular (unpaarig) oder dimolekular (paarig) ist, entscheidet magnetische Messung sofort, vor allem auch da, wo die üblichen chemischen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung versagen, im Zustand des festen, kristallisierten Körpers.

Die vorliegende Arbeit ist auf Anregung von Herrn Prof. R. Kuhn unter der Leitung von Herrn Prof. K. W. Hausser ausgeführt worden. Ich bin meinem verstorbenen Lehrer für sein förderndes Interesse, seine tatkräftige Unterstützung und viele Anregungen zu dauerndem Dank verbunden. Herrn Dr. K. H. Kreuchen habe ich für viele praktische Ratschläge zu danken.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Rostock.)

Zur Deutung der Verbreiterungseffekte an Spektrallinien durch Fremdgaszusatz.

Von **M. Kulp** in Rostock.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 9. November 1933.)

Die Mannigfaltigkeit der beobachteten Druckverbreiterungserscheinungen an Spektrallinien wird aus den Potentialkurven erklärt durch das verschiedene Verhalten von Unsymmetrie, Verschiebung und Verbreiterung einer Linie. Aus der Fülle der Möglichkeiten werden Haupttypen herausgegriffen, die Änderungen bei Drucksteigerung und beim Übergang zu höheren Seriengliedern diskutiert und Anwendungen auf experimentelle Messungen gemacht, speziell der verschiedene Einfluß der Edelgase auf Cäsium erklärt.

Alle Effekte, die an Spektrallinien durch den Einfluß des Fremdgasdruckes beobachtet werden, lassen sich auf zwei Faktoren zurückführen: Erstens die Beeinflussung der verschiedenen Energiezustände des absorbierenden oder emittierenden Atoms durch die Fremdatome, deren Einfluß als rein statisch ohne Berücksichtigung der Bewegung der Atome angesehen werden kann, und zweitens eine durch die Bewegung der Atome hervorgerufene Stoßdämpfung, ähnlich der Stoßdämpfung der alten Lorentzschen Theorie. Eine Berechnung des ersten, nämlich des statischen Effektes, isoliert vom zweiten, ist von H. Margenau[1]) sowie vom Verfasser[2]) in einer ersten Arbeit (hier bezeichnet mit I) gegeben worden. Sie hat erstmalig zu einer Erklärung der Linienverschiebung sowie der Unsymmetrie der Verbreiterung geführt. Andererseits hat W. Lenz[3]) von der alten Lorentzschen Theorie herkommend den Stoßdämpfungseffekt berechnet, indem er die alte Stoßtheorie vervollkommnete durch Berücksichtigung der Wechselwirkungsenergien zwischen den Atomen, wenn auch in stark vereinfachter Form. Seine Theorie umfaßt zwar beide Effekte, führt aber zu sehr komplizierten Endformeln, die dazu in ihrem Gültigkeitsbereich stark beschränkt sind. Quantitative Berechnungen der Druckverbreiterung dürften daher äußerst schwierig oder sogar undurchführbar sein. Es soll aber im folgenden gezeigt werden, wie alle Beobachtungen, die neuerdings von Füchtbauer[4]) und seinen Mitarbeitern an druckverbreiterten Spektral-

---

[1]) H. Margenau, Phys. Rev. **40**, 387, 1932; **43**, 129, 1933. — [2]) M. Kulp, ZS. f. Phys. **79**, 495, 1932. — [3]) W. Lenz, ebenda **80**, 423, 1933. — [4]) Chr. Füchtbauer u. F. Gössler, Naturwiss. **21**, 315, 1933; **21**, 675, 1933; ZS. f. Phys. (im Erscheinen) 1933.

linien gemacht wurden, sich qualitativ verstehen lassen schon auf Grund der in I dargelegten Vorstellungen, nämlich der statischen rein energetischen Betrachtungen über den Einfluß des Fremdgasdruckes[1]). Wir werden dabei in einem ersten Abschnitt die Veränderungen an einer einzelnen Spektrallinie durch Variation des Fremdgasdruckes betrachten und in einem zweiten die Veränderungen beim Übergang vom niedrigsten zu höheren Gliedern einer Serie bei konstant gehaltenem Druck.

A. Druckabhängigkeit der Verbreiterung von Spektrallinien.

Die Verbreiterung einer Linie wird charakterisiert durch drei Größen: Linienverschiebung, Linienbreite und Unsymmetrie, die nach den Ergebnissen von I zwar dieselbe Ursache haben, jedoch nicht voneinander abhängig sind in der Weise, daß sich die eine Größe berechnen ließe, wenn die andere gegeben wäre. In der ersten Arbeit ist dargelegt worden, daß man sich das Zustandekommen dieser drei Effekte etwa folgendermaßen vorzustellen hat. Wir beschränken uns dabei wieder der Einfachheit halber auf den Fall der Absorption.

Zur Berechnung der *Verschiebung* denke man sich sämtliche N Fremdgasatome über das ganze Volumen V völlig gleichmäßig verteilt, so daß die Dichte überall N/V beträgt $\left(\text{bis auf einen Faktor } e^{-\frac{\varepsilon(R)}{kT}}\right)$. Unterteilt man nun dies Volumen durch konzentrische Kugelschalen (R) mit der Dicke $\mathrm{d}R$ um das absorbierende Atom, so bewirkt jede der Kugelschalen eine Verschiebung der zunächst noch unverbreiterten Linie ν_0. Diese ist gleich dem Produkt aus der Anzahl der Fremdatome in der Kugelschale und der Differenz der Wechselwirkungsenergien $[\eta(R) - \varepsilon(R)]$ nach Fig. 1, in beiden Energiezuständen des absorbierenden Atoms für diesen Abstand R. Die Gesamtverschiebung D ist einfach die Summe aller Einzelverschiebungen der einzelnen Kugelschalen. Es ergibt sich dann die Formel [Gleichung (1) in I]:

$$D = 4\pi \frac{N}{V} \int_0^\infty e^{-\frac{\varepsilon(R)}{kT}} [\eta(R) - \varepsilon(R)] R^2 \,\mathrm{d}R. \qquad (1)$$

---

[1]) *Anmerkung bei der Korrektur.* Inzwischen hat H. Margenan, ZS. f. Phys. **86**, 523, 1933, gezeigt, daß die exakte Berechnung unter Berücksichtigung der Stoßdämpfung so wenig von der statischen rein energetischen Berechnung nach I abweicht, daß die Stoßdämpfung praktisch sowohl qualitativ wie quantitativ vernachlässigt werden kann ohne merkliche Fehler, daß also alle Betrachtungen dieser Arbeit durch die nichtberücksichtigte Stoßdämpfung in keiner Weise modifiziert werden.

Nehmen wir für $\eta(R)$ und $\varepsilon(R)$ etwa den Fall der Fig. 1[1]) an, in dem an der Stelle R_1 der Abstand beider Potentialkurven gleich dem Abstand in großer Entfernung, nämlich $E_0 = h\nu_0$, sein möge, so wird für R_1 die Störung beider Terme gleich, die Differenz der Störungen $\eta(R) - \varepsilon(R)$ also gleich Null werden. (Es kann auch mehrere Nullstellen geben.) Die Kugelschale R_1 wird also keinen Verschiebungsbeitrag liefern, während die Kugelschalen größer als R_1 wegen $a < E_0$ eine Teilverschiebung nach Rot und die Kugelschalen kleiner als R_1 eine solche nach Violett ergeben wegen $b > E_0$; d. h. die einzelnen Kugelschalen können nicht nur im Betrage, sondern auch in der Richtung verschieden zur Gesamtverschiebung beitragen. Überwiegt die Wirkung der rotverschiebenden Kugelschalen über die der violettverschiebenden, so resultiert insgesamt Rotverschiebung und umgekehrt. Sind beide Wirkungen gleich, so bleibt die Linie ν_0 unverschoben, obwohl, wie sich später zeigt, eine Verbreiterung und Unsymmetrie auftreten kann. (Der geringe Beitrag, der durch die Unsymmetrie zur Verschiebung noch hinzukommt, kann hier vernachlässigt werden.) Ändern wir jetzt die Dichte des Fremdgases, so wird in jeder Kugelschale die Atomanzahl um denselben Proportionalfaktor vermehrt, hiermit aber auch die Wirkung der Kugelschale um denselben Betrag. Es kann aber nicht etwa durch Drucksteigerung die Teilverschiebung der violettverschiebenden Kugelschalen mehr verstärkt werden als die der rotverschiebenden und damit der Charakter der Gesamtverschiebung geändert werden. Vielmehr ist der Charakter der Verschiebung von vornherein durch die ganzen Potentialkurven bestimmt, nur ändert sich ihre Größe proportional der Drucksteigerung. Dies kommt auch in Gleichung (1) dadurch zum Ausdruck, daß die Dichte N/V nicht unter dem Integral vorkommt.

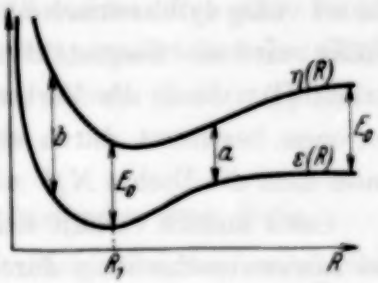


Fig. 1.

Ähnlich ist das Verhalten für die Verbreiterung. Während die gleichmäßige, zeitlich konstante Dichteverteilung der Fremdatome nur eine Verschiebung der unverbreiterten Linie bewirkte, wird die *Verbreiterung* nach I hervorgerufen durch die mehr oder weniger großen zeitlichen Dichte-

[1]) Gleichung (1), wie unsere Theorie überhaupt, gilt zunächst nur für Londonsche Polarisationskräfte, die ja stets additiv sind; für die abstoßenden Kräfte der Fig. 1 bleibt sie nur dann bestehen, wenn auch diese bei Anwesenheit mehrerer Fremdatome einfach additiv sind. Dies dürfte meist erfüllt sein. Gleichung (1) wird dagegen nicht mehr gelten, wenn neue gequantelte Molekülzustände entstehen.

schwankungen an jeder Stelle des Gases. Es werden also auch in jeder Kugelschale (R) Schwankungen um die mittlere Atomanzahl $\overline{N}_R$ erfolgen. Da sie jedoch symmetrisch zum Mittelwert liegen, wird auch eine symmetrische Verbreiterung auftreten, ohne besonderen Rot- oder Violettcharakter, gleichgültig, ob diese Kugelschale eine Teilverschiebung nach Rot oder nach Violett bewirken würde. Dasselbe gilt für die Gesamtverbreiterung. Sie ist völlig symmetrisch und trägt keinen besonderen Charakter. Formelmäßig wird sie dargestellt durch die Gleichung (3) und (4) der ersten Arbeit (I). Auch die Verbreiterung ist wie die Verschiebung bereits vollkommen bestimmt durch ein Integral über die ganzen Potentialkurven, unter dem die Dichte N/V nicht mehr auftritt.

Ganz anders verhält sich dagegen die *Unsymmetrie*. Während bisher die Linienverschiebung durch die gleichmäßige Dichteverteilung und die Verbreiterung durch symmetrische Dichteschwankungen erklärt wurden, wird zwangsläufig die Unsymmetrie der Verbreiterung auf eine Unsymmetrie der Dichteschwankungen zurückgeführt. Diese ist dadurch verursacht, daß die Dichte der Atome auf der einen Seite von dem Mittelwert $\overline{N}_R$ abnehmen kann bis auf Null, auf der anderen Seite dagegen beliebig hoch steigen kann, wenn auch mit geringer Wahrscheinlichkeit. Die Unsymmetrie wird statistisch bei denjenigen Kugelschalen besonders groß sein, deren mittlere Atomzahl klein ist, also ganz besonders bei den kleinen Kugelschalen, die dem absorbierenden Atom besonders nahe sind. Die Unsymmetrie der Verbreiterung wird also in der Hauptsache durch die inneren Teile der Potentialkurven mit kleinem R bestimmt. Die äußeren Teile können ganz ohne Einfluß sein. Ihr Verhalten ist daher ganz individuell und nicht zu vergleichen mit Verschiebung und Verbreiterung, ja ihr Charakter, ob Rot- oder Violettunsymmetrie, kann sogar direkt entgegengesetzt sein dem Charakter der Verschiebung. Betrachten wir die Druckabhängigkeit, so wird bei Steigerung der Atomdichte eine Kugelschale mit stark unsymmetrischen Dichteschwankungen jetzt infolge der erhöhten Atomzahl nicht mehr so starke Unsymmetrien aufzuweisen haben, also nicht mehr so stark zur Unsymmetrie der Linie beitragen. Das heißt aber, daß bei Druckerhöhung die für die Unsymmetrie wesentlichen Teile der Potentialkurven weiter nach innen rücken. Die Unsymmetrie ist also nicht von vornherein durch die ganzen Potentialkurven bestimmt. Sie wird sich bei Druckerhöhung im Sinne der neuen wesentlichen Teile der Potentialkurven ändern, ja sie könnte sogar ihren Charakter wechseln, d. h. aus Rot- in Violettunsymmetrie übergehen oder umgekehrt. Daß tatsächlich eine Druckabhängigkeit der Unsymmetrie vorhanden ist, scheinen die

Zahlen für Kalium-Stickstoff (λ 4044 und 4048 Å) der Rostocker Dissertation von Petermann (1930) und der Arbeit von Füchtbauer und Gössler (l. c.) für Cäsium-Stickstoff (λ 4555 Å) zu zeigen, obwohl der Druckbereich für diesen Zweck nicht groß genug ist. Zusammenfassend können wir über diesen Abschnitt sagen:

Während Verschiebung und Verbreiterung durch die ganzen Potentialkurven von vornherein bestimmt sind und ihr Charakter (Rot- oder Violettverschiebung) sich bei Drucksteigerung nicht ändert, sondert nur ihre Größe, kann sich die Unsymmetrie bei Drucksteigerung sowohl in ihrer Größe zu- oder abnehmend wie in ihrem Charakter ändern.

B. Vergleich der Verbreiterung von Spektrallinien einer Serie.

Brachte der vorhergehende Abschnitt eine Diskussion der wesentlichen Faktoren, die die drei Verbreiterungsgrößen bedingen, so soll im folgenden die Verbreiterung verschiedener Linien verglichen werden, namentlich der Linien, die zu einer Serie gehören. Der Gesamttyp der Verbreiterung ist gegeben durch die beiden an der Absorption der Linie beteiligten Potentialkurven. Erst ihre Kenntnis ermöglicht Aussagen über die Art der Verbreiterung und Verschiebung. Ein Vergleich der Linien einer Serie kommt daher heraus auf einen Vergleich der Potentialkurven, die zu dieser Serie gehören. Diese werden sich, je höher die Anregung des absorbierenden Atoms getrieben wird, mehr und mehr ändern. Für solche Folgen von Potentialkurven wollen wir zur Systematisierung zwei Haupttypen unterscheiden:

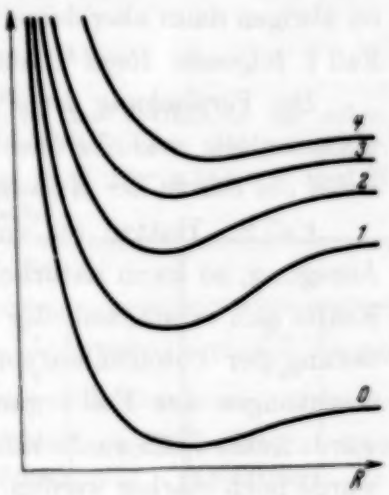


Fig. 2.

Fall 1. Je höher wir das absorbierende Atom anregen, um so geringer sollen die anziehenden Kräfte auf die benachbarten Fremdatome oder um so stärker die abstoßenden werden. In diesem Fall werden die Potentialkurven ihr Minimum mehr und mehr verlieren. (Verflachung der Potentialkurven; siehe Fig. 2.) In Fig. 2 möge die Potentialkurve 0 dem Grundterm, etwa S-Term, die Kurven 1 bis 4 dagegen den oberen Termen, die eine Termserie, z. B. P-Serie, bilden mögen, angehören. Die erste Serienlinie (Übergang $0 \rightarrow 1$) würde in diesem Fall Rotunsymmetrie und Rotverschiebung zeigen, weil die Abstände zwischen

0 und 1 für kleinere R kleiner werden. Für höhere Serienglieder wird dagegen die Rotunsymmetrie und -verschiebung zurückgehen. Für die Kurve 3, die immer im selben Abstand zur Grundkurve 0 verläuft, wird Unsymmetrie und Verschiebung verschwinden, weil $\eta(R) - \varepsilon(R) = 0$ wird. Beim nächsten Serienglied aber werden sie, da jetzt die Abstände zwischen 0 und 4 bei abnehmendem R größer werden, auf der violetten Seite wieder auftauchen. Allerdings braucht der Fall nicht so ideal zu liegen wie hier. Da die Abstände in den Potentialkurven beim Übergang von einem zum nächsten Serienglied sich nicht in *allen* Teilen proportional ändern, also z. B. für die Kurven 3 und 0 nicht in allen Teilen der Abstand derselbe zu sein braucht, wird sich die Verschiebung, die ja durch die Gesamtkurve bestimmt ist, etwas anders verhalten können als die Unsymmetrie, die ja wesentlich durch die inneren Kurventeile bedingt ist. Wenn auch beide, bis auf ganz extreme Fälle, dieselbe Tendenz, nämlich Änderung von Rot nach Violett aufweisen werden, so braucht z. B. die Verschiebung nicht für dasselbe Serienglied Null geworden zu sein, für welches die Unsymmetrie verschwunden ist. Sie können beide in verschiedenem Maße die Tendenz nach Violett zum Ausdruck bringen. Überhaupt wird man nicht von jeder Serie erwarten können, daß alle diese einzelnen Stufen in ihr realisiert sind. Sollte schon das erste Serienglied Violettunsymmetrie zeigen, so würde die Reihe der Potentialkurven erst mit 4 in Fig. 2 beginnen, im übrigen dann aber dasselbe Verhalten zeigen. Wir können also für diesen Fall 1 folgende *Regel* [1]) aufstellen:

Bei Verflachung der Potentialkurven für höhere Anregung ändern sich Unsymmetrie und Verschiebung im Richtungssinn von Rot nach Violett, wobei die Stärke der Änderung für beide verschieden sein kann.

Fall 2. Hatten wir vorher eine Verflachung der Potentialkurven bei Anregung, so kann natürlich auch der Fall eintreten, daß die anziehenden Kräfte sich verstärken oder die abstoßenden abnehmen, so daß wir eine Vertiefung der Potentialkurven erhalten. Man kann natürlich dann die Betrachtungen des Fall 1 ganz analog auf den Fall 2 anwenden. Violett- würde schließlich zu Rotunsymmetrie, schon vorhandene Rotunsymmetrie würde noch stärker werden. Das gleiche gilt für die Verschiebung. Und die zu Fall 1 analoge *Regel* des Falles 2 lautet:

Bei Vertiefung der Potentialkurven für höhere Anregung ändern sich Unsymmetrie und Verschiebung im Richtungssinn von Violett nach Rot, wobei die Stärke der Änderung für beide verschieden sein kann.

[1]) Eine ähnliche Regel wurde von Füchtbauer und Gössler (Naturwiss. **21**, 675, 1933) aus experimentellen Daten geschlossen.

Neben diesen Haupttypen dürften natürlich noch Sonderfälle zu erwarten sein, bei denen die Änderung der Potentialkurven bei Anregung nicht so monoton verläuft, sondern vielleicht erst Verflachung, später wieder Vertiefung oder andere kompliziertere Änderungen auftreten.

C. Anwendungen auf experimentelle Ergebnisse.

Während es bisher an genügend Messungen fehlte, um die angeführten Gesichtspunkte dieser Arbeit zu prüfen, so ist dies jetzt durch das umfangreiche Material, das von Füchtbauer und Mitarbeitern neuerdings im Rostocker Institut gemessen und in den angegebenen Arbeiten publiziert wurde, möglich geworden. Die wesentlichsten Resultate gibt die *Tabelle 1* wieder, und zwar die violette Dublettkomponente des 2. und 3. Gliedes der Cäsiumserie bei Verbreiterung durch He, Ne, Ar, und N_2. Für die Unsymmetrie U sind die jeweiligen Drucke in Klammern hinzugefügt; eine Umrechung auf gleichen Druck ist nicht möglich, da es an einer Gesetzmäßigkeit für die Druckabhängigkeit noch fehlt. Für den qualitativen Vergleich verschiedener U-Werte, wie er hier durchgeführt werden soll, werden jedoch die kleinen Druckdifferenzen ohne entscheidenden Einfluß sein. Die Verschiebungen D sind dagegen auf 1 Atm. umgerechnet. Vergleiche zwischen U und D werden hier nicht gemacht, andernfalls könnte man leicht die D-Werte durch Multiplikation mit der Anzahl der Atmosphären auf die jeweiligen Drucke umrechnen.

Tabelle 1.

(Es bedeutet: $U = F_r/F_v$ die Unsymmetrie, d. h. das Verhältnis der roten zur violetten Halbfläche der Intensitätskurve. In Klammern die jeweiligen Fremdgasdrucke in mm Hg. D die Verschiebung in Å für 1 Atm. V und R bedeuten Violett bzw. Rot.)

	He		Ne		Ar		N_2	
	$U=\frac{F_r}{F_v}$	D (Å)	$U=\frac{F_r}{F_v}$	D (Å)	$U=\frac{F_r}{F_v}$	D (Å)	$U=\frac{F_r}{F_v}$	D (Å)
Cs 4555 Å	0,84 V (2880 mm)	0,0804 V	1,03 R (4740 mm)	0,0232 R	1,80 R (2023 mm)	0,109 R	1,30 R (4000 mm)	0,120 R
Cs 3876 Å	0,47 V (3316 mm)	0,269 V	0,54 V (4750 mm)	0,0502 V	1,59 R (3046 mm)	0,319 R	0,56 V (4170 mm)	0,0745 R

Betrachten wir nun die Unsymmetrien verschiedener Serienglieder (vertikale Spalten für U), so haben wir für jedes Fremdgas mit dem höheren Serienglied eine Änderung in der Richtung Rot nach Violett, eine Regel-

mäßigkeit, die bereits Füchtbauer und Gössler (l. c.) erkannt haben; im einzelnen für Helium eine Verstärkung der Violettsymmetrie, für Ne und N_2 einen Wechsel von Rot nach Violett, für Ar eine Abnahme der Rotunsymmetrie. Wir haben hier also die in Abschnitt B aufgestellte Regel des Falles 1. Ist diese Regel erfüllt, so muß dieselbe Erscheinung auch bei den Verschiebungen auftreten. Ein Vergleich der *D*-Werte der Tabelle zeigt, daß es der Fall ist bis auf die *D*-Werte für Ar, wovon später noch gesprochen werden soll. Auch die *D*-Werte ändern sich mit dem höheren Serienglied in der Richtung von Rot nach Violett. Daß trotz gleicher Richtung der Änderung von *U* und *D* die Stärke der Änderung für beide erheblich verschieden sein kann, wie in Abschnitt B betont, zeigt am deutlichsten die Verbreiterung durch Stickstoff, für den die Rotunsymmetrie bereits zu starker Violettunsymmetrie geworden ist, während die Rotverschiebung nur stark geschwächt wurde. Im Sinne der obigen Ausführungen haben wir es also in allen Fällen (außer Ar) mit einer Verflachung der Potentialkurven bei Anregung zu tun. Da die *U*-Werte, die ja im wesentlichen durch die inneren Kurventeile (kleine *R*) bedingt sind, ganz besonders stark sich ändern, dürfte die Verflachung wesentlich hervorgerufen sein durch eine verstärkte Abstoßung, d. h. ein starkes Ansteigen der Kurven für kleine *R*, während die nicht so starke Änderung der Verschiebung namentlich beim Stickstoff auf eine weniger starke Verflachung in den äußeren Kurventeilen hinweist. Fragen wir nach dem Grund dieser verstärkten Abstoßung bei Anregung, so könnte folgende Ursache angeführt werden. Bei Anregung bis zur Ionisation stehen sich gegenüber die abgeschlossene edelgasähnliche Elektronenhülle des Alkaliions und die abgeschlossene Elektronenschale des Edelgases oder des stark Edelgascharakter tragenden N_2. Diese werden sich bestimmt sehr stark abstoßen. Bei Anregung wird also dieser Grenzzustand angestrebt werden und sich bei höheren Serienlinien zunehmend bemerkbar machen.

Damit kommen wir zu einem Vergleich der verschiedenen Fremdgase untereinander. Während in Tabelle 1 für Cs 4555 Å die Unsymmetrie und Verschiebung bei Helium noch nach Violett liegen, haben wir für Neon bereits schwache Rotunsymmetrie und Rotverschiebung, und für Argon beides in ganz ausgeprägtem Maße. Dasselbe gilt für die Cäsiumlinie 3876 Å, sogar in noch verstärktem Grade, namentlich in den *D*-Werten. Zu verstehen ist dies Verhalten mit der Annahme, daß für ein und dieselbe Linie mit Argon als Fremdgas die obere Potentialkurve ein ganz erheblich tieferes Minimum besitzt als diejenigen mit Neon, und diese wiederum ein tieferes als die mit Helium, und daß diese Unterschiede noch größer werden, je

höher man anregt. Der Grund hierfür dürfte sicherlich in der Verstärkung der Anziehungskräfte, herrührend von der verschiedenen Polarisierbarkeit α der Edelgasatome zu suchen sein. Nach London[1]) sind die α-Werte der Edelgase für He $0{,}20 \cdot 10^{-24}$, für Ne $0{,}39 \cdot 10^{-24}$, für Ar $1{,}68 \cdot 10^{-24}$, Kr $2{,}46 \cdot 10^{-24}$ und X $4{,}00 \cdot 10^{-24}$. Der große Sprung von Ne zu Ar (etwa das Vierfache) erklärt nun auch die starken Änderungen beim Übergang von Ne zu Ar in Tabelle 1. Während ferner beim Vergleich der Serienlinien untereinander (vertikale Spalten in Tabelle 1) die Änderungen in den Verschiebungen zurücktraten gegenüber denjenigen in den Unsymmetrien, so sind hier beim Vergleich der Edelgase für eine Linie (horizontale Spalten) die starken Änderungen der Verschiebungen besonders bei Cs 3876 Å auffallend. Dies ist jedoch nicht anders zu erwarten, da sich die Polarisierbarkeit ja auch auf große Entfernungen, also auch in den äußeren Kurventeilen bemerkbar macht und gerade diese Kurventeile die Verschiebungen wesentlich bedingen, einen geringeren Einfluß dagegen auf die Unsymmetrien haben. Endlich ergibt sich nunmehr auch eine Erklärung für das extreme Verhalten der Verbreiterung durch Argon. Die starke Zunahme der Rotverschiebung beim Übergang von Cs 4555 Å zu Cs 3876 Å ist zu deuten als starke Vertiefung der Potentialkurve durch die große Polarisierbarkeit α von Ar. Hier hat also der große α-Wert von Ar bewirkt, daß wir nicht mehr wie bei den übrigen Edelgasen den Fall 1 in Abschnitt B, sondern Fall 2 haben. Wenn aber die Unsymmetrie die Regel für Fall 2 dadurch zu verletzen scheint, daß sie sich nicht im selben Sinne ändert wie die Verschiebung, sondern ein wenig abnimmt, so heißt das, daß hier trotz der Vertiefung der äußeren Teile der Potentialkurve die inneren Teile, die ja wesentlich die Unsymmetrie bedingen, etwas steiler werden gegenüber Cs 4555 Å, also die Tendenz verstärkter Abstoßung zeigen. Wir haben also bei den Edelgasen mit Anregung des Cäsiumatoms verstärkte Abstoßung, der jedoch bei den verschiedenen Edelgasen in verschiedenem Maße eine Anziehung durch Polarisation entgegenwirkt. Daß beide Kräfte sich in verschiedenen Entfernungen, also auch verschiedenen Teilen der Potentialkurven verschieden stark bemerkbar machen, ist wohl verständlich.

Es wäre natürlich zum endgültigen Beweis dieser Deutungen eine quantitative Berechnung der Druckverbreiterungseffekte wünschenswert, jedoch ist dazu die Kenntnis der Potentialkurven erforderlich. Die äußeren Kurventeile lassen sich zwar berechnen nach der Londonschen Erklärung der van der Waalsschen Kräfte, doch ist auch diese schon für die nie-

[1]) F. London, ZS. f. Phys. **63**, 245, 1930.

drigsten Anregungsstufen des absorbierenden Atoms ungenau und für die höheren ganz unmöglich durch die mangelnde Kenntnis der sogenannten f-Werte. Die inneren Kurventeile sind unbekannt. Margenau (l. c.) hat gezeigt, daß man umgekehrt unter Benutzung der experimentellen Messungen die unbekannten Konstanten der Potentialkurven zum Teil berechnen kann und plausible Werte erhält, jedoch war diese Berechnung nur möglich durch weitgehende Vereinfachungen, die nicht ohne Willkür sind. Sollte ferner noch eine Wirkung des resultierenden Drehimpulses j der Atome vorliegen, die eine Aufspaltung oder besser Verwaschung der Potentialkurven mit sich bringt, wie in I gezeigt wurde und sich tatsächlich im Unterschied der Breiten der Dublettkomponenten bemerkbar zu machen scheint (siehe Füchtbauer und Gössler, l. c.), so wäre eine Berechnung der Verbreiterung noch um ein weiteres erschwert. Es erscheint daher angebracht, sich zunächst zu beschränken auf qualitative Betrachtungen, die bereits zum Verständnis der experimentellen Beobachtungen wesentlich beitragen können.

Für anregende Diskussionen über die experimentellen Beobachtungen, die ich schon vor ihrer Veröffentlichung benutzen konnte, möchte ich Herrn Prof. Füchtbauer meinen besonderen Dank aussprechen.

Das Auftreten eines negativen Minimums in der Widerstands-Hysteresis-Schleife des Nickels in longitudinalen magnetischen Feldern.

Von **Md. Sharf Alam** in Patna (Indien).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 21. Oktober 1933.)

Einleitung. Bei einigen der früheren Untersuchungen über den elektrischen Widerstand von Nickel im Magnetfeld wurden in sehr schwachen longitudinalen Magnetfeldern negative Widerstandsänderungen beobachtet. Vilbig[1]) hatte bemerkt, daß in der Widerstands-Hysteresis-Schleife des Nickels das Minimum des Widerstandes kleiner als der Ausgangswert (negativ) war. Stierstadt[2]) hat die Vilbigschen Ergebnisse einer Kritik unterworfen und gibt an, daß die von früheren Beobachtern gefundene negative Änderung auf einem Fehler beruhe, der von der unvollständigen Entmagnetisierung des Körpers vor der Messung herrühre. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist, zu entscheiden, ob das negative Widerstandsminimum immer auftritt, wenn das benutzte Nickel ursprünglich nicht entmangnetisiert wird, oder ob dazu bestimmte Bedingungen notwendig sind.

Versuchsanordnung. Das Magnetfeld wurde durch einen kleinen Elektromagneten hervorgerufen. Nickeldraht wurde zwischen den Polschuhen nach derselben Methode angebracht, die in einer früheren Arbeit beschrieben worden ist[3]). Die Temperatur des Nickeldrahtes wurde mit Hilfe eines Luft-Thermostaten konstant gehalten. Die größte Temperaturschwankung betrug $\pm$ 0,02° C. Zu Beginn wurde der Widerstand des nicht entmagnetisierten Nickeldrahtes ohne angelegtes Feld gemessen. Darauf wurde das magnetische Feld bis zu einem Maximalwert gesteigert, auf Null zurückgebracht und dann in der entgegengesetzten Richtung auf denselben Maximalwert erhöht, während bei jedem Schritt der entsprechende Widerstand gemessen wurde. Die Ablesungen wurden für verschiedene aufeinander folgende Magnetisierungszyklen wiederholt. Der Widerstand wurde mit Hilfe einer Kelvinschen Doppelbrücke gemessen. Die unten zusammengestellten Ergebnisse beziehen sich auf longitudinale Magnetfelder. Die Probekörper wurden vor den Messungen nicht entmagnetisiert.

Diskussion der Ergebnisse. Die Werte für den Widerstand im Maximum und Minimum sowie beim angelegten Felde Null sind in den Tabellen 1

---

[1]) Fr. Vilbig, Arch. f. Elektrotechn. **22**, 194, 1929. — [2]) O. Stierstadt, Phys. Rev. (2) **37**, 1356, 1931. — [3]) Sen Gupta u. Sh. Alam, Indian Journ. Phys. **8**, 9, 1933.

Tabelle 1.

$R = 25\,867$ Mikroohm. Temperatur $28 \pm 0{,}02^0$ C.

Kreisprozess Nr.		R in Mikroohm			100 dR/R		
		Maximum 550 Gauß	Minimum 12—15 Gauß	Ohne Feld	Maximum	Minimum	Ohne Feld
1	+ H	26 265	—	25 867	1,539	—	—
	— H	26 265	25 867	25 907	1,539	0	0,155
2	+ H	26 269	25 865	25 909	1,554	0	0,162
	— H	26 267	25 870	25 905	1,546	0	0,153
3	+ H	26 269	25 867	25 913	1,554	0	0,178
	— H	26 269	25 865	25 905	1,554	0	0,153
4	+ H	26 267	25 866	25 905	1,546	0	0,153
	— H	26 271	25 867	25 913	1,563	0	0,178
5	+ H	26 273	25 869	25 905	1,570	0	0,153
	— H	26 271	25 869	25 905	1,563	0	0,153

Tabelle 2.

$R = 25\,905$ Mikroohm. Temperatur $28 \pm 0\,02^0$ C.

Kreisprozess Nr.		R in Mikroohm			100 dR/R		
		Maximum 550 Gauß	Minimum 12—15 Gauß	Ohne Feld	Maximum	Minimum	Ohne Feld
1	+ H	26 325	—	25 905	1,623	—	—
	— H	26 323	25 907	25 957	1,614	0	0,200
2	+ H	26 327	25 904	25 957	1,629	0	0,200
	— H	26 319	25 905	25 961	1,598	0	0,216
3	+ H	26 325	25 903	25 953	1,623	0	0,185
	— H	26 319	25 907	25 959	1,598	0	0,208
4	+ H	26 323	25 906	25 951	1,614	0	0,178
	— H	26 323	25 906	25 961	1,623	0	0,216

Tabelle 3.

$R = 25\,533$ Mikroohm. Temperatur $28 \pm 0{,}02^0$ C.

Kreisprozeß Nr.		R in Mikroohm			100 dR/R		
		Maximum 200 Gauß	Minimum 12—15 Gauß	Ohne Feld	Maximum	Minimum	Ohne Feld
1	+ H	25 795	—	25 533	1,027	—	—
	— H	25 791	25 489	25 531	1,010	— 0,172	0
2	+ H	25 787	25 487	25 535	0,995	— 0,180	0
	— H	25 793	25 485	25 536	1,019	— 0,188	0
3	+ H	25 790	25 491	25 530	1,007	— 0,165	0
		(Maximales Feld auf 550 Gauß gesteigert)					
	— H	25 923	25 534	25 573	1,528	0	0,164
4	+ H	25 930	25 533	25 571	1,563	0	0,149
	— H	25 925	25 536	25 574	1,536	0	0,161

und 2 für zwei verschiedene Stücke Nickeldraht zusammengestellt. Die prozentische Änderung des Widerstandes ist auf den ursprünglichen Widerstand im Felde Null bezogen.

Aus diesen Ergebnissen geht deutlich hervor, daß ein negatives Minimum nicht auftrat, obgleich die Stücke ursprünglich nicht entmagnetisiert waren. Die Widerstandsänderung ist immer positiv und der geringste Widerstand ist gleich dem ursprünglichen. Das kann man auch der Fig. 1 entnehmen, die den unteren Teil (zwischen 0 und 60 Gauß) der vollständigen Widerstands-Hysteresis-Schleife eines Nickeldrahtes für ein maximales Feld von 600 Gauß zeigt.

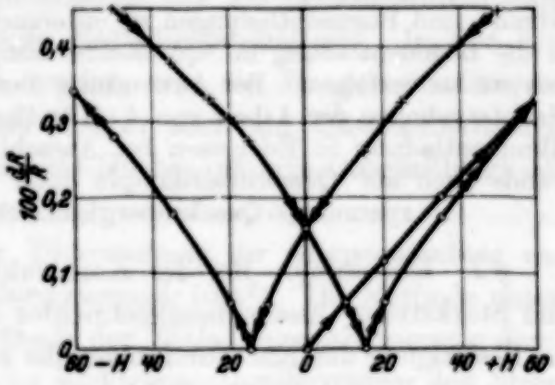


Fig. 1.

Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse von Versuchen, bei denen das Feld-Maximum zunächst etwa 200 Gauß betrug, schließlich aber am Ende des dritten Kreisprozesses auf 550 Gauß gesteigert wurde.

Das Minimum des Widerstandes ist zu Anfang negativ, wird aber dem ursprünglichen Widerstand gleich, sobald das Maximum des Feldes auf den höheren Wert gebracht wird. Wäre die negative Änderung nur ein Fehler wegen unvollständiger Entmagnetisierung des Probekörpers vor den Messungen, so hätte sie bestehen bleiben müssen, unabhängig von dem für den Kreisprozeß benutzten Maximalwert des Feldes.

Zusammenfassung. Der Widerstand von Nickeldraht wurde im longitudinalen Magnetfeld gemessen. Es hat sich gezeigt, daß das negative Minimum in der Widerstands-Hysteresis-Schleife des Nickels nur auftritt, wenn das für den Kreisprozeß benutzte maximale Feld etwa 200 Gauß beträgt. Hat dies dagegen eine Intensität von etwa 500 Gauß, so erscheint das negative Minimum selbst bei einem vor Beginn nicht entmagnetisierten Probekörper nicht. Das negative Minimum ist daher in der Hauptsache nicht auf die unvollständige Entmagnetisierung der Stücke vor Beginn der Messungen zurückführbar, wie Stierstadt gemeint hat.

Patna (Indien), Physics Laboratory, Science College, den 27. Sept. 1933.

Die Glimmentladung und ihr Übergang in Bogenentladung im Quecksilber-Hochspannungsgleichrichter.

Von **M. M. Tschetwerikowa** in Moskau.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 1. November 1933.)

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Methode angegeben, welche erlaubt, die Glimm- und Bogenentladungen zu untersuchen und den Übergang der Glimmin die Bogenentladung im Quecksilberdampf während der Arbeit des Gleichrichters zu verfolgen. Bei Anwendung dieser Methode wurde gezeigt, wie die Hauptergebnisse der Arbeit von A. Güntherschulze und F. Keller über die Glimmentladung in Edelgasen bei Ausschluß der Störungen durch Behälterwände auch auf Quecksilberdämpfe unter Arbeitsbedingungen des Glashochspannungs-Quecksilbergleichrichters übertragbar sind.

§ 1. Einleitung. Bei der Konstruktion der großen Hochspannungs- und Starkstrom-Quecksilbergleichrichter ist eine der Hauptschwierigkeiten die Beseitigung der Rückzündungen, die sehr gefährliche Störungen hervorrufen und auch auf die Gleichmäßigkeit der Arbeit des Gleichrichters hemmend wirken.

Die Rückzündung ist eine Bogenentladung von der negativen Anode zur positiven „Kathode", die sich bei den Hochspannungsgleichrichtern aus der selbständigen Glimmentladung und bei Hochstromgleichrichtern unter Mitwirkung der unselbständigen Diffusionsentladung entwickelt.

Die Beseitigung der Rückzündungen kann auf zwei Wegen erreicht werden:

1. ohne Gebrauch von Gittern,
2. mit Hilfe von Steuergittern.

Im ersten Falle müssen unbedingt die sehr schwer in der Praxis zu erfüllenden Forderungen, auf die z. B. in der Arbeit von Issendorf, Schenkel und Seeliger[1]) hingewiesen wurde, eingehalten werden.

Im zweiten Falle gibt das Leitungsnetz einen ganz sicheren Schutz des Gleichrichters gegen Rückzündungen, wenn auch diese obengenannten Forderungen nicht völlig erfüllt werden. Da das Gitter im entscheidenden Teil der Glimmentladung im dunklen Hittorf-Raum angeordnet wird, gewährleistet es unter gewissen Bedingungen eine Sperre für die metastabilen Atome und auch eine Sperre des elektrischen Feldes für die Ionen.

Güntherschulze und Keller zeigten in der Arbeit: „Gitter im Dunkelraum"[2]), daß man durch spannungsgesteuerte Gitter die Glimm-

[1]) J. Issendorf, M. Schenkel u. R. Seeliger, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. Bd. IX, 1. Heft, 1930. — [2]) A. Güntherschulze u. F. Keller, ZS. f. Phys. **72**, 4, 1931.

entladung leicht unterbrechen kann, sogar dann, wenn die Glimmentladung sich in einer für ihren Übergang in die Bogenentladung günstigen Lage befindet. Als Glimmkathode benutzten Güntherschulze und Keller Magnesium, das, wie bekannt, leicht Elektronen absondert. Güntherschulze und Keller haben die Glimmentladung nur in Edelgasen untersucht, die sich durch ihre Eigenschaften stark von den Quecksilberdämpfen unterscheiden; ferner unter der Bedingung, daß die Behälterwände keine hindernde Wirkung ausüben (große Entladungsbehälter). In der vorliegenden Arbeit soll untersucht werden, wie die Hauptergebnisse der Arbeit von Güntherschulze und Keller auch auf Quecksilberdämpfe unter den Arbeitsbedingungen des Glas-Hochspannungs-Quecksilbergleichrichters anwendbar sind.

§ 2. Die Methode, die dieser Untersuchung der Glimmentladung und ihres Überganges in die Bogenentladung zugrunde liegt[1]). Die Methode unterscheidet sich von der früheren Methode der Entladungsstabilisierung durch großen Widerstand dadurch, daß der Elektronenstrombegrenzer den Strom nur im Übergangsaugenblick der Glimmentladung in Bogenentladung und bei Bogenentladung selbst einschränkt; die Glimmentladung dagegen findet unter gewöhnlichen Bedingungen statt.

In der vorliegenden Arbeit war der Höchstwert des Stromes durch den Grenzstrom der speisenden Gleichstrommaschine von 10 kV gegeben. Bei anderen Hochspannungsquellen kann der Grenzstrom ein anderer sein. Die Gefahr der Beschädigung der Meßapparate im Augenblick des Übergangs der Glimmentladung in Bogenentladung entfällt, da in diesem Falle fast die ganze Spannung auf die Elektronenlampe kommt, die nur eine geringe Stromerhöhung, entsprechend dem Übergang von einer Lampencharakteristik auf eine andere bei unveränderter Gitterspannung zuläßt. Die Anwendung des Elektronenstrombegrenzers und -regulators ermöglicht also ohne jede Gefahr der Beschädigung, den Übergang der Glimmentladung in Bogenentladung objektiv und unter natürlichen Bedingungen zu verfolgen; außerdem auch eine ausführliche Untersuchung aller Entwicklungsstufen der Entladung anzustellen.

§ 3. Untersuchungen und Resultate. Für die Untersuchung der Glimmentladung und ihres Überganges in Bogenentladung im Glas-Quecksilbergleichrichter, sowohl für die negative als auch für die positive Quecksilber-„Kathode", wurde die in der Fig. 1 dargestellte Schaltung verwendet. Als Spannungsquelle zwischen der Anode und der Kathode des Gleichrichters

[1]) Diese Methode wurde von T. M. Swiridow empfohlen.

diente eine Gleichstrommaschine von 10 kV. Die Spannung des Gitters zwischen den Grenzspannungen Anode—Kathode konnte man durch Abzweigungen von einem Wasserpotentiometer ändern. Außerdem wurde die ausführliche Untersuchung des Verlaufes der Entladung bei stetiger Regulierung der Gitterspannung in einem kleinen Spannungsbereich „Kathode"—Gitter und „Anode"—Gitter mit Hilfe eines entsprechenden Potentiometers durchgeführt. Zur Gitterspannungsmessung zwischen den Elektroden diente das elektrostatische Voltmeter.

Als Strombegrenzer und Regulator wurde die Elektronenlampe $\Gamma - 56$ ($\Gamma_2 - 100$) benutzt.

Der Glas-Quecksilbergleichrichter mit Doppelanoden war an den Armen mit vakuumdichten Schliffen verbunden. Die im zu untersuchenden

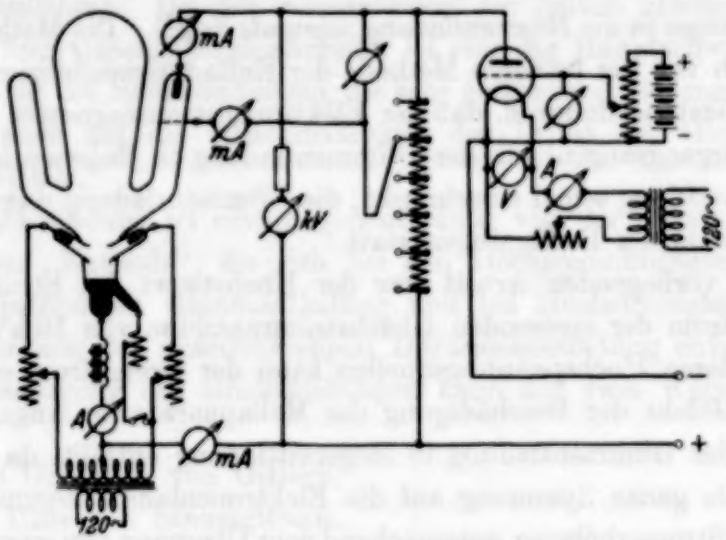


Fig. 1.

rechten Arm eingeführte Anode bestand aus einem Kohlenzylinder von 44 mm Länge und 20 mm Durchmesser. Das Gitter war aus Molybdänblech von 0,2 mm Dicke mit einem Lochdurchmesser von 2,5 bis 2,6 mm hergestellt.

Die Befestigung des Gitters ermöglichte die Änderung des Abstandes des Gitters von der Anode von 0 bis zur Armlänge. Bei den ersten Versuchen betrug der Abstand des Gitters von der Anode 60 mm.

Mit Hilfe der Vakuumeinrichtung konnte man die Luftleere im Quecksilbergleichrichter während der Messungen unverändert einhalten. Die Untersuchung der Glimmentladung wurde in ihrem anomalen Teile ausgeführt, und zwar in dem Bereich, in dem die Spannung zwischen der Anode und der Kathode mit der Stromerhöhung wächst und dann die

Glimmentladung in Bogenentladung übergeht; dies war auch bei der benutzten Einrichtung an der schnellen Spannungsabnahme von mehreren Kilovolt bis zu kleinen unveränderlichen Werten sehr bequem zu beobachten. Gleichzeitig erlangte der Strom den durch den in das Schema eingeschalteten Elektronenbegrenzer vorgegebenen Maximalwert.

Im Verlauf der Untersuchung erhitzte sich der Arm im Anodenraum bis zum Gitter stark; es wurde beobachtet, daß diese Erhitzung den Übergang der Glimmentladung in Bogenentladung erschwerte. Eine der Maßnahmen im Kampf gegen die Rückzündungen im Quecksilbergleichrichter kann also die Erwärmung des Raumes um die Anode sein.

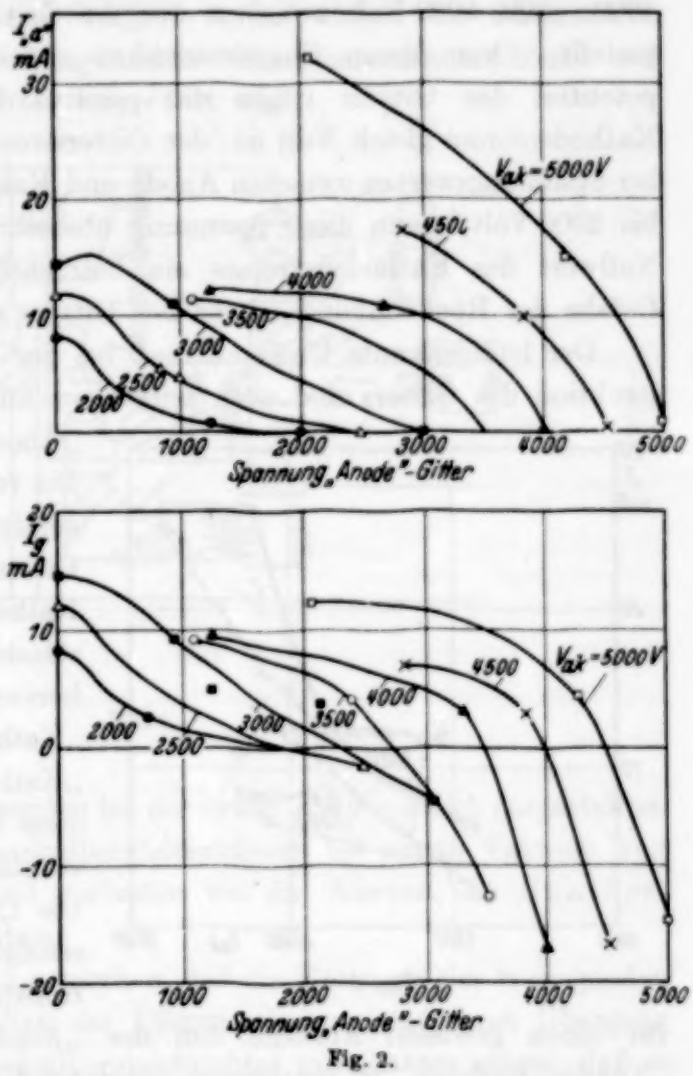


Fig. 2.

Um die Möglichkeit der Rückzündung (in vorliegender Untersuchung der Übergang der Glimmentladung in Bogenentladung) im Quecksilbergleichrichter vollständig auszuschalten, kann die Anwendung des elektrisch gesteuerten Gitters dienen. Die oben zitierte Arbeit von Güntherschulze und Keller zeigte, daß beim Nullpotential des Gitters gegen die Anode (hier dient die Quecksilber-„Kathode" als Anode) der Kathodenstrom vollständig verschwindet. Die vorliegende Arbeit hat das außerordentlich wichtige Ergebnis der Arbeit von Güntherschulze und Keller, das sich nur auf das Verhalten der Glimmentladung in Edelgasen ohne die ändernde Wirkung seitens der Behälterwände bezieht, auch für Quecksilberdämpfe unter den Arbeitsbedingungen des Glas-Hochspannungs-Quecksilbergleichrichters bestätigt.

Als Illustration dieses Ergebnisses sind die Glimmentladungscharakteristiken (die Abhängigkeit des Kathoden- und des Gitterstromes von der Gitterspannung) für den Glas-Quecksilbergleichrichter bei einem Vakuum von 0,055 mm Hg und bei den Spannungen 2000, 2500, 3000, 3500, 4000, 4500, 5000 Volt zwischen der Anode und Kathode in Fig. 2 dargestellt. Aus diesen Charakteristiken ersieht man, daß beim Nullpotential des Gitters gegen die positive Quecksilber-„Kathode" der Kathodenstrom gleich Null ist; der Gitterstrom verschwindet dagegen nur bei Spannungswerten zwischen Anode und Kathode in der Größenordnung bis 2500 Volt; wenn diese Spannung überschritten wird, entspricht dem Nullwert des Kathodenstromes ein beträchtlicher Gitterstrom, der die Gefahr der Rückzündung seitens des Gitters signalisiert.

Der letztgenannte Umstand muß bei der Wahl der günstigsten Konstruktion des Gitters und auch seines zweckmäßigen Abstandes von der „Anode" berücksichtigt werden. Die vorliegende Untersuchung hat gezeigt, daß die Verbindung des Gitters mit der quecksilbernen Kathode nur dann eine vollständige Einstellung des Stromes hervorruft, wenn die Quecksilber-„Kathode" positiv ist; wenn die „Kathode" negativ ist, bringt diese Verbindung den Strom nicht vollständig zum Verschwinden. Die Charakteristiken der Fig. 2 ermöglichen für eine gewisse Konstruktion des Gitters und für einen gewissen Abstand von der „Anode" die größte Spannung „Anode—Kathode" zu bestimmen, bei deren Überschreitung keine Sicherheit gegen das Auftreten von Rückzündungen im Quecksilbergleichrichter gegeben ist.

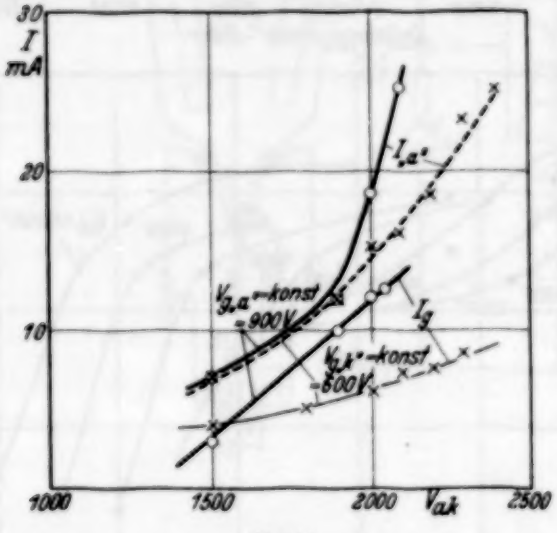


Fig. 3.

Aus den Kurven ersieht man außerdem, daß bei „negativer" Anode die Spannungsvergrößerung „Anode"—Gitter bei gleichzeitiger Verkleinerung der Spannung „Kathode"—Gitter (die Spannung Anode—Kathode bleibt dabei unverändert) zur Stromabnahme der Glimmentladung führt.

Das deutet darauf hin, daß bei einer Durchschneidung des Hittorfschen Dunkelraumes durch das Gitter die Feldstärke im Hittorfschen Dunkelraum in der Nähe des Leuchtraumes die entscheidende Rolle für

die Glimmentladung spielt. Die Richtigkeit dieses Schlusses wird noch durch Resultate der Arbeit von Güntherschulze und Keller und der vorliegenden Arbeit (Fig. 3) bestätigt. Wenn bei unveränderter Spannung zwischen Kathode und Gitter (hier diente die Anode als Kathode) die Spannung Anode—Gitter sich vergrößert, so wächst die Stromstärke schneller, als wenn die Spannung Anode—Gitter unverändert bleibt und die Spannung Kathode—Gitter vergrößert wird.

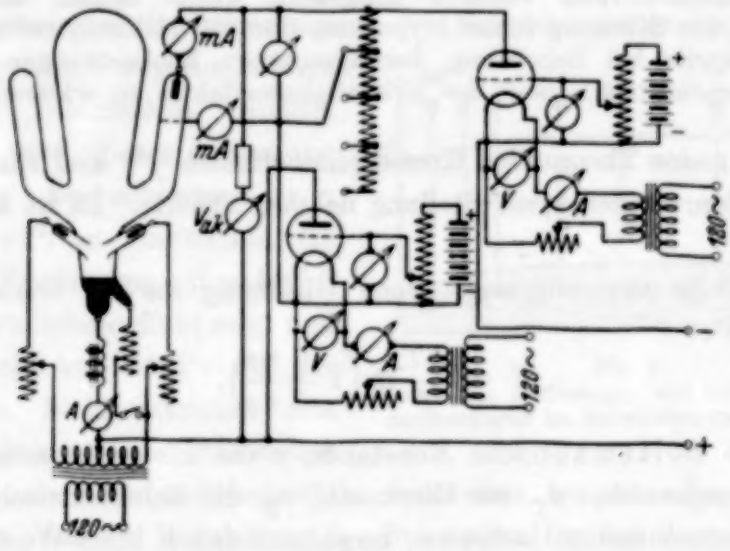


Fig. 4.

Die Kurven der Fig. 3 wurden bei der in Fig. 4 schematisch dargestellten Einrichtung eines Glas-Quecksilbergleichrichters bei einem Vakuum von 0,055 mm Hg gewonnen und verlaufen wie die Kurven, die Güntherschulze und Keller angeben.

Zum Schluß ist noch zu bemerken, daß die Resultate der vorliegenden Arbeit über die Eigenschaften der Glimmentladung und ihren Übergang in Bogenentladung im Quecksilbergleichrichter mit Gittern zeigen, daß es mit Hilfe des elektrisch gesteuerten Gitters möglich ist, den Hochspannungs-Quecksilbergleichrichter gegen Rückzündungen zu sichern.

Die Arbeit wurde im Jahre 1932 im Laboratorium für Quecksilbergleichrichter der Hochspannungsabteilung (OWN) des Elektrotechnischen Instituts der UdSSR. ausgeführt.

Bemerkungen zu Einwänden gegen meine Theorie des Kristallphotoeffektes [1]).

Von **Horst Teichmann** in Dresden.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Oktober 1933.)

Es werden Einwände gegen die rein elektronische Theorie des Kristallphotoeffektes diskutiert, und Versuche mitgeteilt, welche zeigen, daß die von R. Deaglio zur Stützung seiner Hypothese über die elektrolytische Leitfähigkeit des Cuprits bei Belichtung herangezogenen Beobachtungen durch die Temperaturabhängigkeit des Kristallphotoeffektes zu erklären sind.

Gegen meine Theorie des Kristallphotoeffektes [2]) [3]) sind Einwände erhoben worden, zu denen ich Stellung nehmen möchte. Es ist eingewandt worden:

1. Daß die von mir angegebene Gleichung für die lichtelektrische Spannung V:

$$V = \frac{kT}{\varepsilon} \ln\left(1 + \frac{n_P}{n_T}\right), \tag{1}$$

wobei k die Boltzmannsche Konstante, ε die Elementarladung, T die absolute Temperatur, n_T die thermisch, n_P die lichtelektrisch bedingte Elektronenkonzentration bedeuten, unwahrscheinlich hohe Werte (~ 500) für das Verhältnis der Elektronenkonzentrationen liefern muß, um die beobachtete Spannung zu erklären [Joffé [4]), Mönch und Stühler [5])].

2. Daß die Meßbarkeit der lichtelektrischen Spannung ohne die Existenz sperrender Grenzschichten nicht erklärt werden kann [Schottky [6]), Deaglio [7]) [8]) [9])].

3. Daß die Leitfähigkeit des Cuprits bei Belichtung keine elektronische, sondern eine elektrolytische sei (Deaglio, l. c.).

Um zu diesen Einwänden besser Stellung nehmen zu können, soll zunächst auf den lichtelektrischen Auslösungs- und Rekombinationsmechanismus im belichteten Kristall näher eingegangen werden.

---

[1]) Auszugsweise vorgetragen auf dem 9. Deutschen Physikertag in Würzburg, September 1933, vgl. auch Sitzungsber. i. d. Phys. ZS. — [2]) H. Teichmann, ZS. f. Phys. **75**, 434, 1932. — [3]) H. Teichmann, Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 105, 1933. — [4]) Anna Joffé u. A. Joffé, ZS. f. Phys. **82**, 754, 1933. — [5]) G. Mönch u. R. Stühler, ebenda **83**, 131, 1933. In dieser Arbeit, S. 132 Anm., muß es richtig heißen: $\frac{n_1}{n_2} = e^6 \sim 400$ *nicht* 10^6. — [6]) Gesprächsweise anläßlich der Physikertagung in Bad Nauheim, September 1932. — [7]) R. Deaglio, ZS. f. Phys. **83**, 179, 1933. — [8]) R. Deaglio, Nature **131**, 887, 1933. — [9]) R. Deaglio, Att. di. Torino **68**, 1, 1933.

Die ausgelösten Elektronen, die sich in Energieniveaus oberhalb E_2 befinden, lassen ein ionisiertes Atom (ein „positives Loch") zurück. Für diese Elektronen gibt es zwei Möglichkeiten des weiteren Verhaltens: entweder sie diffundieren in Richtung des Elektronenkonzentrationsgefälles oder sie rekombinieren mit den positiven Löchern. Wie der Auslösungs- und Rekombinationsmechanismus im einzelnen stattfindet, ist für den Gegenstand unserer Betrachtungen unwesentlich. Es sei aber darauf hingewiesen, daß ich bereits in meiner englischen Arbeit einen zweistufigen Mechanismus unter Berücksichtigung der Mitwirkung von Störstellen zur Erklärung des experimentellen Befundes heranziehen mußte. Gestützt wird diese Auffassung durch die Beobachtungen von H. Dember[1]) an Zinkblende, die erst nach Erwärmung auf ~440° C einen Kristallphotoeffekt zeigt und die Versuche von St. Pelz[2]), der an einem Steinsalzkristall erst nach Einbringen von Störstellen (Färbung) einen Kristallphotoeffekt feststellen konnte. Es deutet alles darauf hin, daß die Mitwirkung der Störstellen für das Zustandekommen des Kristallphotoeffektes unbedingt erforderlich ist.

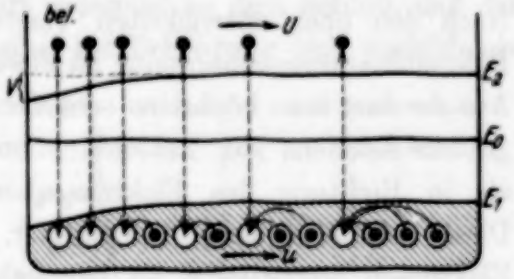


Fig. 1.
Schema des Auslösungs- und Rekombinationsmechanismus im belichteten Cuprikristall.

Das weitere Schicksal der positiven Löcher kann sich ebenfalls auf zwei Weisen gestalten: entweder wird das ionisierte Atom durch einen Rekombinationssprung eines Elektrons aus der oberen Energiebande oder aber durch den Sprung eines Elektrons aus einem Nachbaratom neutralisiert werden. Da dann das Nachbaratom ionisiert zurückbleibt, kommt letzteres dem Wandern eines positiven Loches gleich.

In der von mir vorgeschlagenen Theorie des Kristallphotoeffektes ist stillschweigend angenommen worden, daß die Wanderung der positiven Löcher mit der gleichen Geschwindigkeit stattfindet, mit der die negativen Elektronen in Richtung des einfallenden Lichtes diffundieren, daß also in jedem Querschnitt gleichviel negative Elektronen und positive Löcher vorhanden sind. Über diese Annahme hinaus geht eine kürzlich erschienene Arbeit von J. Frenkel[3]), der für die negativen Elektronen und positiven Löcher verschiedene Wanderungsgeschwindigkeiten annimmt. Es ergibt

[1]) H. Dember, Naturwissensch. **20**, 758, 1932. — [2]) St. Pelz, ebenda **21**, 517, 1933. — [3]) J. Frenkel, Nature **132**, 312, 1933.

sich dann die Möglichkeit, den belichteten Kristall als ein Konzentrationselement im Nernstschen Sinne aufzufassen.

Auf Grund dieser Betrachtungen läßt sich folgendes zu den eingangs formulierten Einwänden feststellen:

1. A. Joffé (l. c.) begründet seinen Einwand damit, daß die aus lichtelektrischer Spannung und Stromstärke errechnete Leitfähigkeitszunahme bei den Demberschen Versuchen[1]) nur auf eine dreifache, mittlere Elektronenkonzentration bei Belichtung schließen läßt, während Gleichung (1) für das Verhältnis der Elektronenkonzentrationen den Wert 500 fordert. Nach den oben entwickelten Vorstellungen über den Auslösungs- und Rekombinationsmechanismus ist diese Begründung jedoch nicht zwingend. Aus ihr darf man höchstens schließen, daß die Elektronen eine bedeutend größere Tendenz zur Rekombination mit den positiven Löchern haben, als in Richtung des Elektronenkonzentrationsgefälles zu diffundieren. Dieser Schluß ist um so berechtigter, als die Anzahl der rekombinierenden Elektronen proportional der lichtelektrischen Elektronenkonzentration n_p zunimmt (vgl. meine englische Arbeit, S. 108, Fig. 7). Nur ein Bruchteil der Elektronen, die zur Entstehung der lichtelektrischen Spannung beitragen, betätigen sich als Leitungselektronen. Außerdem muß beachtet werden, daß bei den Demberschen Versuchen extrem hohe Beleuchtungsstärken zur Anwendung kamen; aus den von Dember angegebenen Zahlen kann man schätzungsweise auf eine Größenordnung der eingestrahlten Energie von 1 cal/sec schließen. Die von anderen Autoren (vgl. etwa G. Mönch und R. Stühler, l. c. oder auch die unter 3. mitgeteilten Messungen) gefundenen lichtelektrischen Spannungswerte liegen in der Größenordnung von 10^{-2} Volt bei einer Einstrahlung von rund $6 \cdot 10^{-3}$ cal/sec (vgl. 3.). Für diese geringen Belichtungen stimmt die Joffésche Schlußweise besser. Dies ist darauf zurückzuführen, daß nunmehr wegen der Proportionalität der Zahl der rekombinierenden Elektronen mit der Elektronenkonzentration n_p mehr Elektronen in Richtung des einfallenden Lichtes diffundieren als mit positiven Löchern rekombinieren.

2. W. Schottky wies mich darauf hin, daß die durch die Senkung des Energieniveaus E_2 bei Belichtung hervorgerufene Energiedifferenz V (Fig. 1) nur dann einer Messung zugänglich gemacht werden kann, wenn sich die — im ursprünglichen Demberschen Versuch anliegenden — Metallelektroden um das jener Energiedifferenz entsprechende Potential aufladen können. Dies ist in meiner Arbeit ebenfalls stillschweigend angenommen

[1]) H. Dember, Phys. ZS. **32**, 554, 856, 1931; **33**, 207, 1932.

worden, findet sich aber klar herausgeschält in einem Bericht von R. H. Fowler[1]) anläßlich einer Tagung in Leningrad im September 1932. Es ist aber nur möglich, wenn man annimmt, daß zwischen Kristall und Metallelektrode eine Grenzschicht vom Charakter einer Sperrschicht existiert. R. Deaglio gab dem gleichen Einwand die Form, daß in einer geschlossenen Kette, die ganz aus Leitern 1. Klasse besteht, keine Potentialdifferenz auftreten kann. *Dieser Einwand ist berechtigt.* Ein konsequentes Durchdenken meiner Theorie des Kristallphotoeffektes, die — wie oben besonders betont wurde — ein gleich schnelles Wandern von negativen Elektronen und positiven Löchern annimmt, führt zwingend zu dem Schluß, daß der im Inneren von Halbleiter-Einkristallen bei Belichtung sich ausbildende

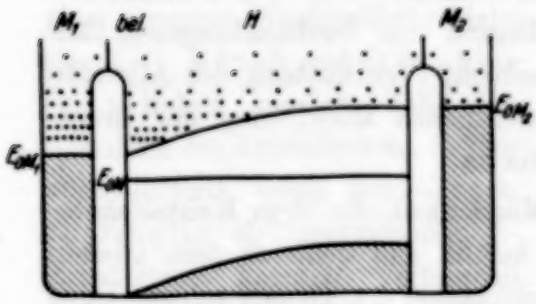


Fig. 2.
Schema der Energieniveauverteilung bei Messung des Kristallphotoeffektes mit anliegenden ringförmigen Elektroden.

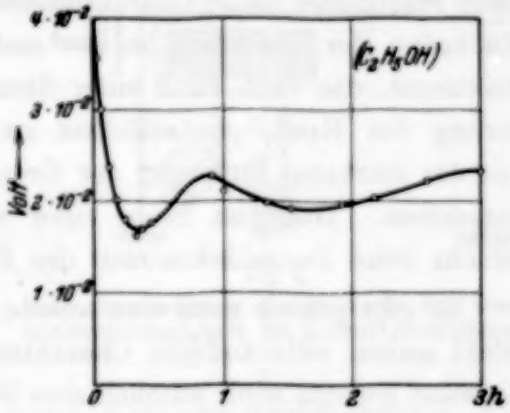


Fig. 3.
Kristallphotoeffekt nach Waschen der Kristalloberfläche.

Potentialhügel nur dann zur Entstehung einer *meßbaren* lichtelektrischen Spannung beitragen kann, wenn sich zwischen den anliegenden Elektroden und dem Kristall Sperrschichten ausgebildet haben (Fig. 2).

Eine Reihe von Erscheinungen erklären sich dann zwanglos. So z. B. die sowohl von A. Ziwtschinsky[2]) als auch von G. Barth und H. Dember[3]) beobachtete Richtungsumkehr des Kristallphotoeffektes bei Belichtung mit spektral zerlegtem Licht unterhalb der Wellenlänge 600 mμ, die nunmehr als reiner Vorderwand-Sperrschichtphotoeffekt anzusprechen ist. Ein anderes Beispiel ist die starke Änderung der lichtelektrischen Spannung des Kristallphotoeffektes nach einer Waschung des Kristalles. In Fig. 3 ist eine Meßreihe an einem Cuprit-Einkristall aus Chessy wieder-

[1]) R. H. Fowler, Phys. ZS. der Sowjet-Union **3**, 507, 1933. — [2]) A. Ziwtschinsky, ebenda **2**, 221, 1932. — [3]) G. Barth u. H. Dember, Phys. ZS. **34**, 284, 1933.

gegeben. Der Kristall ist dem Vorbild Dembers folgend nach einer Reinigung mit absolutem Alkohol zwischen zwei ringförmige Elektroden eingepreßt worden. Die Belichtung erfolgt mit integralem Licht. Die eingestrahlte Energie beträgt etwa $6 \cdot 10^{-3}$ cal/sec. Die Messung der lichtelektrischen Spannung geschieht mit einem Quadrantenelektrometer. Die Spannung ist als Funktion der Zeit aufgetragen. Die Belichtung erfolgte so kurzzeitig wie möglich, d. h. wie es die Einstellung des Quadrantenelektrometers gestattete, um Verfälschungen der Messungen durch Erwärmung des Kristalles speziell seiner Oberfläche durch das bestrahlende Licht auszuschließen (vgl. die unter 3. mitgeteilten Messungen). Die gemessene Kurve ist zwar nicht ihren absoluten Werten, jedoch ihrer Gestalt nach reproduzierbar. Charakteristisch für ihren Verlauf ist der starke Rückgang der Spannung in der ersten halben Stunde und das Nebenmaximum, das nach rund einer Stunde erreicht wird. Die stärkste Änderung des Kristallphotoeffektes zu Beginn der Beobachtungszeit fällt mit der stärksten Änderung der Grenzschicht (Verdunstung des Alkohols) zusammen. Ganz im Sinne einer wesentlichen Mitwirkung der Grenzschicht beim Zustandekommen des Effektes.

Es gibt jedoch noch eine zweite Möglichkeit, die dem Kristallphotoeffekt seinen selbständigen Charakter beläßt und dennoch dem zweiten Einwand gerecht wird, nämlich eine Modifikation der Theorie selbst. Diese hat J. Frenkel in der oben zitierten Arbeit vorgenommen. Nimmt man mit ihm an, daß sich Elektronen und positive Löcher mit verschiedenen Geschwindigkeiten U und u ($U > u$) (Fig. 1) bewegen, so gilt an Stelle der Gleichung (1) die Beziehung:

$$V = \frac{U - u}{U + u} \frac{k T}{\varepsilon} \ln\left(1 + \frac{n_P}{n_T}\right). \tag{2}$$

Um eingehender Stellung zu dieser Frenkelschen Erklärung des Kristallphotoeffektes, bei welcher der belichtete Kristall als Konzentrationselement aufgefaßt wird, nehmen zu können, muß allerdings erst die angekündigte ausführlichere Veröffentlichung abgewartet werden. Mir scheint diese Deutung besonders wahrscheinlich, weil sie ganz offenbar auch den wahren Kern des dritten von R. Deaglio hervorgebrachten Einwandes trifft.

3. R. Deaglio (l. c.) kommt auf Grund der Einsicht, daß der belichtete Halbleiter-Einkristall kein Leiter 1. Klasse sein darf (vgl. 2.) zu dem Schluß, daß der belichtete Kristall die Eigenschaften eines Leiters 2. Klasse besitzt. Das Charakteristikum eines Leiters 2. Klasse ist, daß der Elektrizitätstransport in seinem Inneren durch Ladungsteilchen *beiderlei*

Vorzeichens besorgt wird. R. Deaglio glaubt daher annehmen zu müssen, daß im belichteten Kristall Ionen (insbesondere Kupferionen) am Elektrizitätstransport beteiligt sind. Versuche über die Abhängigkeit des Kristallphotoeffektes von der Zeit, bei welchen gleichzeitig ein von einer äußeren elektromotorischen Kraft herrührender Strom von einigen Mikroampere den Kristall durchfloß, zeigen bei Dauerbelichtung eine Abnahme des Effektes. Sie werden als Beweis angeführt, da sie dahin ausgedeutet werden, daß die dünne, im Vakuum aufgedampfte Goldelektrode durch elektrolytisch abgeschiedenes Kupfer dicker wird und damit die Intensität des eingestrahlten lichtelektrisch wirksamen Lichtes herabsetzt. Dieser Schluß aus den Experimenten hält jedoch einer strengen Nachprüfung nicht stand. G. Mönch und R. Stühler (l. c.) haben gezeigt, daß eine Abnahme des Kristallphotoeffektes auch auftritt, wenn der — nach R. Deaglio elektrolysierende — Zusatzstrom garnicht vorhanden ist. Im folgenden soll an Hand eigener Versuche gezeigt werden, daß die beobachtete Abnahme des Kristallphotoeffektes durch dessen eigene Temperaturabhängigkeit zu erklären ist.

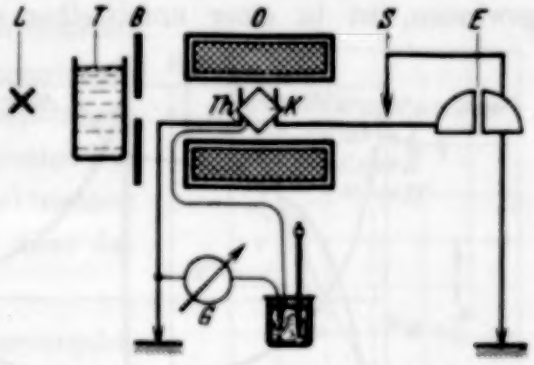


Fig. 4.
Versuchsanordnung zur Messung der Temperaturabhängigkeit des Kristallphotoeffekts.

Die Versuchsanordnung ist schematisch in Fig. 4 wiedergegeben. Ein Cupritkristall (Fundort: Chessy) K ist zwischen zwei ringförmigen Elektroden eingepreßt. An der der Lichtquelle zugewandten Vorderseite berührt unmittelbar ein Thermoelement Th, welches die Temperatur der Vorderseite des Kristalles mittels des Galvanometers G zu messen gestattet. Die vordere, ringförmige Elektrode ist geerdet, die hintere führt zu dem einen Quadrantenpaar eines Doleczalekschen Quadrantenelektrometers. S ist ein Erdungsschlüssel. Der Cupritkristall befindet sich in einem elektrischen Ofen O. Die Belichtung erfolgt mit dem integralen Licht einer 100 Watt-Lampe L. Das Licht passiert das Flüssigkeitsfilter T und die Blende B. Die energetische Ausmessung des ungefilterten Lichtstromes hinter der Blende B mittels einer Mollschen Thermosäule ergab den Wert $6 \cdot 10^{-3}$ cal/sec. Die Konstanz der eingestrahlten Energie während der Versuche ist durch Konstanthaltung der Lampenspannung gewährleistet worden.

Es ist zunächst die Abhängigkeit des Kristallphotoeffektes von der Zeit bei konstanter Belichtung unter Verwendung verschiedener Filter beobachtet worden. Gleichzeitig mit dem Kristallphotoeffekt ist die Temperatur der Vorderseite des Kristalls gemessen worden. Die Ergebnisse sind in Fig. 5 graphisch wiedergegeben. Man erkennt deutlich, daß die lichtelektrische Spannung V und die Temperatur T stets den gleichen gegenläufigen Charakter tragen. Die thermische Bedingtheit der Abnahme der lichtelektrischen Spannung mit der Temperatur geht daraus eindeutig hervor. Um Klarheit über die Art dieser thermischen Abhängigkeit zu gewinnen, ist in einer unmittelbar anschließenden Versuchsreihe ohne

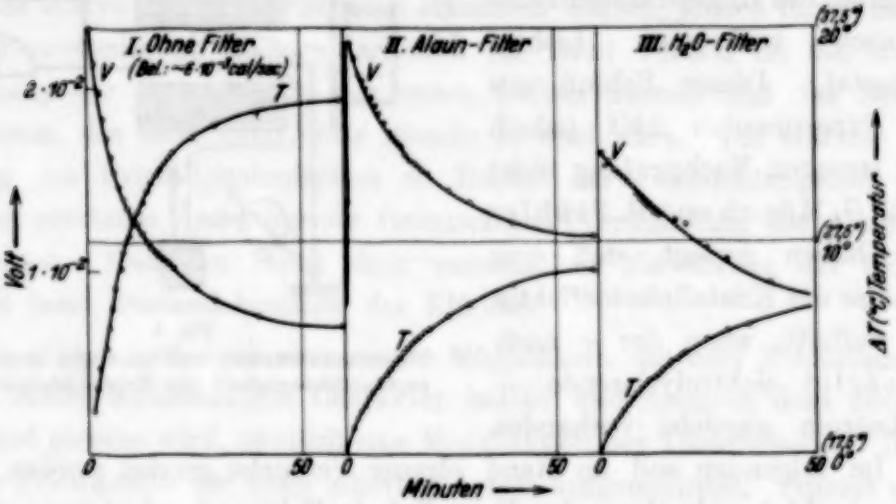


Fig. 5.

Kristallphotoeffekt und Erwärmung des Kristalls bei konstanter Belichtung.

Änderung der Anordnung direkt die Abhängigkeit der lichtelektrischen Spannung V von der Temperatur T bestimmt worden. Zu diesem Zwecke ist der Kristall mit Hilfe des elektrischen Ofens auf verschiedene Temperaturen gebracht worden. Man entnimmt der Darstellung der Versuchsergebnisse (Fig. 6), daß die lichtelektrische Spannung des Kristallphotoeffektes als Funktion der Temperatur (ausgezogene Kurve) einen exponentiell abklingenden Verlauf zeigt. Das steht ganz im Einklang mit Temperaturabhängigkeitsmessungen des Kristallphotoeffektes von G. Barth und H. Dember (l. c.). In das Koordinatensystem sind außerdem die, den Kurven der Fig. 5 entsprechenden, (V, T)-Wertepaare eingezeichnet. Sie liegen alle in einer Richtung, die sich gut dem Kurvenverlauf der Messung bei direkter Heizung des Kristalls durch den Ofen anschmiegt. Die Absolutwerte müssen selbstverständlich für die Versuche mit verschiedener Filterung des Lichtes verschieden sein. Allerdings bemerkt

man bei allen eine systematische Abweichung dahingehend, daß sich mit wachsender Temperatur wachsende Abweichungen der lichtelektrischen Spannung nach kleineren Werten ergeben. Zur Erklärung dieser systematischen Abweichung muß man beachten, daß bei den Versuchsreihen der Fig. 5 die gemessenen Temperaturwerte lediglich die Temperatur der *Vorderseite* des Kristalls angeben, während die anderen Teile des Kristalls (insbesondere die Rückseite) sich bestimmt auf einer etwas niedrigeren Temperatur befinden. Bei der Messung mittels Ofenheizung hingegen befindet sich der *ganze* Kristall auf der gemessenen Temperatur. Man muß daher annehmen, daß sich im ersteren Fall zwischen den verschieden temperierten Teilen des Kristalls eine Thermospannung ausbildet, die — wie W. Vogt[1]) gezeigt hat — ihrer Richtung nach der lichtelektrischen Spannung entgegengesetzt ist und diese daher herabsetzen muß.

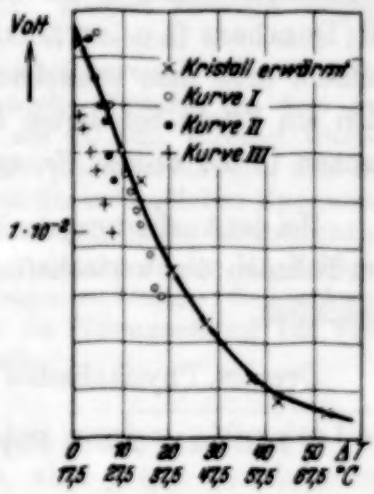


Fig. 6.
Kristallphotoeffekt als Funktion der Temperatur.

Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, muß den von R. Deaglio angeführten Experimenten jede Beweiskraft für eine elektrolytische Leitfähigkeit *abgesprochen* werden. Die Grundidee des Deaglioschen Einwandes, daß Ladungsträger beiderlei Vorzeichens zum Elektrizitätstransport im belichteten Kristall erforderlich seien, findet sich — wie bereits oben angedeutet — in der Frenkelschen Modifikation meiner rein elektronischen Theorie wieder. Die positiven Ladungsträger sind die „positiven Löcher".

Es sei in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, daß die Erklärung der experimentell gefundenen Temperaturabhängigkeit des Kristallphotoeffektes der rein elektronischen Theorie ebenfalls Schwierigkeiten bereitet. Sie liefert unter den einfachsten Annahmen eine Zunahme[2]) der lichtelektrischen Spannung V, während die Versuche von G. Barth und H. Dember (l. c.), sowie die oben mitgeteilten Messungen eine Abnahme des Kristallphotoeffektes mit wachsender Temperatur im Intervall von -75^0 C bis $+75^0$ C zeigen. Auch hier ergibt sich aus der Frenkelschen Auffassung eine plausible Erklärung. Mit wachsender Temperatur wird infolge der größeren thermischen Bewegung der Elektronenaustausch in

[1]) W. Vogt, Ann. d. Phys. **7**, 183, 1930. — [2]) Vgl. H. Teichmann, l. c. Proc. Roy. Soc. London (A) S. 110, Gleichung (9).

den Grundniveaus (Fig. 1, $E < E_1$) erleichtert, d. h. die Wanderungsgeschwindigkeit der positiven Löcher vergrößert. Gleichzeitig wird die Diffusion der Elektronen in der oberen, erlaubten Energieband ($E > E_2$) erschwert werden (vgl. etwa F. Bloch[1]). Beides bewirkt ein Kleinerwerden der Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten ($U - u$), die im Zähler der Gleichung (2) steht, bei wachsender Temperatur und erklärt zwanglos die beobachtete Abnahme der lichtelektrischen Spannung des Kristallphotoeffektes. Bei noch tieferen Temperaturen als der oben angegebene Temperaturbereich aufweist, ist eine Umkehr des Temperaturganges des Kristallphotoeffektes an Cuprit zu erwarten. Denn wie die Versuche H. Dembers (l. c.) an Zinkblende in Übereinstimmung mit meiner Theorie lehren, muß man schließlich in ein Temperaturintervall kommen, wo es den am Effekt beteiligten Störstellen nicht mehr gelingt, genügend Elektronen in die oberen Energieniveaus zu entsenden.

Bei der Ausführung der Messungen war mir Fräulein Dipl.-Ing. L. Odrich im Rahmen der wertschaffenden Arbeitslosenfürsorge des Ingenieurdienstes behilflich.

Dresden, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Okt. 1933.

[1]) F. Bloch, ZS. f. Phys. **52**, 555, 1928.

Über neuere Verfahren zur Erzeugung tiefer Temperaturen.

Von **E. Justi** in Berlin-Charlottenburg.

(Eingegangen am 5. Dezember 1933.)

Es wird gezeigt, daß die Verflüssigung des Wasserstoffs nach dem Simonschen Verfahren der isothermen Adsorption und darauffolgenden adiabatischen Desorption experimentell nicht gelingt; es werden drei Arten von Gründen angegeben, weshalb der Simonsche Beweis für die Möglichkeit der Verflüssigung eines Gases durch Desorption nicht stichhaltig ist. Weitere Versuche zeigen, daß man auch mit der Verwendung von Neon statt Wasserstoff nicht zum Ziel kommt. Schließlich wird gezeigt, daß das Desorptionsverfahren auch nicht zur Heliumverflüssigung führt; der Mendelsohnsche Versuch, bei dem das Ziel nach Erhöhung des Anfangsdruckes von 1 auf 10 Atm. erreicht wurde, liefert keinen Beweis für die Möglichkeit des Desorptionsverfahrens, weil die hierbei u. U. überwiegende Kälteerzeugung während der anfänglichen Expansion durch Joule-Thomson-Effekt und äußere Arbeitsleistung nicht berücksichtigt wurde. Der Wert des Sorptionsverfahrens liegt vielmehr in der Möglichkeit, Zwischentemperaturen leicht und gleichförmig erzeugen zu können; die hierdurch mögliche Verbesserung der Temperaturskale ist die Voraussetzung für viele Fragen der Kältephysik.

Das Linde-Verfahren hat zwar die Möglichkeit gegeben, außer der Luft auch Wasserstoff und Helium zu verflüssigen, aber wegen der dabei erforderlichen hohen Drucke ist die Physik tiefer Temperaturen auf wenige Speziallaboratorien beschränkt geblieben. Es erschien daher als ein großer Fortschritt, als F. Simon[1]) angab, man könne grundsätzlich durch isotherme Adsorption von Wasserstoff an Kohle bei der Temperatur der siedenden Luft und darauffolgende Desorption des Wasserstoffs von der inzwischen thermisch isolierten Kohle ihre Temperatur bis zum Wasserstoffsiedepunkt senken; ebenso sollte man nach isothermer Adsorption von Helium am Wasserstoffsiedepunkt durch nachfolgende Desorption Heliumtemperaturen erreichen können.

Y. Suge[2]) führte mit der von Simon vorgeschlagenen Apparatur die Wasserstoffdesorption aus; von verfestigter Luft (wahrscheinlich 58° K) ausgehend, gelangte er bis etwa 44° K, erreichte also weder den Siedepunkt bei 20° K noch die kritische Temperatur von 33° K.

Darauf verbesserte Verfasser nach den Erfahrungen der Reichsanstalt die Adiabasie des Thermostaten und die Strömungsgeschwindigkeit des

---

[1]) F. Simon, Phys. ZS. **27**, 790, 1926; ZS. f. d. ges. Kälteind. **34**, 217, 1926. — [2]) Y. Suge, Bull. Inst. Phys. Chem. Res. Abstr. **8**, 105, 1929.

desorbierten Gases; er erreichte so von siedender Luft ausgehend in einem Metallthermostaten 50° K [1]), in verschiedenen Glasthermostaten 48° K, und von verfestigter Luft ausgehend 33° K [2]). Auch ein zweistufiger Metallthermostat, bei dem die zweite Desorptionsstufe erst bei 39° K beginnt, liefert keine tiefere Temperatur als 33° K [2]).

Wenn man statt Wasserstoff als Sorptiv Neon benutzt (kritische Temperatur 45° K, Siedepunkt 27° K), so kann man mit derselben Kältemenge wegen der geringeren spezifischen Wärme des Neon und wegen des Fortfalls der $o \rightarrow p$-Wasserstoffumwandlungswärme tiefere Temperaturen erreichen; leider sorbiert aber die Kohle Neon nur etwa ein Drittel so stark und — wie wegen der geringeren Wärmeleitfähigkeit zu erwarten — auch etwa dreimal so langsam wie Wasserstoff. Neue Versuche des Verfassers zeigen, daß man mit einer Stufe Neondesorption im Glasthermostaten nur bis etwa 51° K gelangt.

Diese Ergebnisse legen die Vermutung nahe, ob nicht der theoretische Beweis Simons für die Möglichkeit der Wasserstoffverflüssigung durch Desorption fehlerhaft ist; danach sollte die Gasverflüssigung gelingen, weil man zwei Variable, nämlich Menge und Druck des Sorbats hat, und deshalb durch passende Wahl der sorbierten Menge, d. h. durch Anwendung mehrerer Desorptionsstufen, den Druck stets genügend groß machen kann.

Dagegen ist festzustellen, daß 1. Gase unterhalb ihrer kritischen Temperatur bekanntlich kapillarkondensieren können, wie es auch die oben angeführten Versuche vermuten lassen, und daß dann der Druck keine frei verfügbare Größe ist, daß 2. jede neue Stufe mit genügend weiten oder festen Zuleitungsrohren die Adiabasie verschlechtert, und daß man 3. während jeder Desorptionsstufe durch die Abkühlung des in den nachfolgenden Stufen zu sorbierenden Gases nicht wiedergewinnbare Kälte verbraucht. Allein der zweite Effekt genügt, um das Simonsche Verfahren für Wasserstoff praktisch unmöglich zu machen, denn schon bei isosterer Abkühlung von 78 auf 20° K sinkt der Sorptionsdruck über Noritkohle von 1 Atm. auf den 10^7. Teil, und da er bei 20° K bereits durch Vervierfachung des Sorbats wieder auf 1 Atm. zu bringen ist, so würde er während der Desorption wegen der Verminderung des Sorbats noch um Größenordnungen unter 10^{-7} Atm. fallen; man würde somit eine große Anzahl von Stufen und Zuleitungsrohren brauchen, auch wenn 1. und 3. nicht schwerwiegend wären.

---

[1]) E. Justi, Ann. d. Phys. **9**, 570, 1931. — [2]) E. Justi, ZS. f. Instrkde. **52**, 204, 1932.

Herr Professor Simon war so freundlich, mir zu bestätigen, daß er selbst keine Wasserstoffdesorptionsversuche ausgeführt hat; die experimentellen und theoretischen Angaben darüber, wie z. B. von Glaser[1]), Lenz[2]), Clusius[3]), Blüh und Stark[4]), Rutherford[5]), Ruhemann[6]) und v. Wartenberg[7]) sind also durchweg irrtümlich.

Dagegen erscheint die Heliumverflüssigung durch Desorption eher durchführbar, weil man ein kleineres Temperaturintervall zu überbrücken hat, und weil die Enthalpie der Festkörper etwa mit T^4, die Sorptionswärme angeblich nur mit T sinkt; außerdem fällt ja die $o \rightarrow p$-Umwandlungswärme des Wasserstoffs fort. Bei seinen Heliumdesorptionsversuchen schloß Simon[8]) aus dem Wasserstoffdampfdruck, daß er die kritische Temperatur des Heliums von festem Wasserstoff als Bad ausgehend erreicht habe; diese Versuche sind aber durch die neuen von Mendelsohn[9]) überholt. Eigene gasthermometrische Beobachtungen[10]) haben ergeben, daß das Wasserstoffdampfdruckthermometer in diesem Gebiet wegen der unsicheren Extrapolation und der Kleinheit des Druckes unzuverlässig ist, und daß man 7° K kaum unterschreitet.

Mendelsohn konnte den Heliumsiedepunkt erreichen, nachdem er den Sorptionsanfangsdruck von 1 auf 10 Atm. erhöht hatte; der anfängliche schnelle Temperatursturz bei der Entlastung von 10 auf 1 Atm. legt die Frage nahe, wieweit dieser der Desorption mit ihrer endlichen Reaktionsgeschwindigkeit und wieweit dem Joule-Thomson-Effekt bzw. der Expansion unter äußerer Arbeitsleistung zuzuschreiben ist.

Wenn auch Mendelsohns Angaben für eine exakte Berechnung nicht genügen, so kann man doch aus einem Versuch von Simon[11]) eine Abschätzung vornehmen; er fand, daß eine mit 50 Atm. Helium gefüllte Bombe von 12° K auch ohne besondere Düse nach der Entspannung zu etwa 50% mit flüssigem Helium gefüllt war. Beachtet man nun, daß die Kälteenergie infolge äußerer Arbeitsleistung etwa druckproportional ist, daß der Joule-Thomson-Effekt bei 10 Atm. Anfangsdruck mehr als ein Fünftel von dem bei 50 Atm. liefert, daß Mendelsohn nur etwa ein Zehntel bis höchstens ein Fünftel der Heliummenge wie Simon[11]) verflüssigte, und

[1]) K. Glaser, Handb. d. Exp.-Phys. **8** (2), 444, 1929. — [2]) H. Lenz, ebenda **9** (1), 107 u. 166, 1929. — [3]) K. Clusius, ZS. f. d. ges. Kälteind. **39**, 94, 1932. — [4]) O. Blüh u. N. Stark, Die Adsorption, S. 92. Braunschweig, Verlag Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., 1929. — [5]) Sir Ernest Rutherford, Nature **126**, 885, 1930. — [6]) M. Ruhemann, ZS. f. Phys. **65**, 68, 1930. — [7]) H. v. Wartenberg, Handb. d. Exp.-Phys. **9** (1), 38, 1929. — [8]) Siehe Fußnote 1, S. 273. — [9]) K. Mendelsohn, ZS. f. Phys. **73**, 482, 1932. — [10]) E. Justi, ZS. f. Instrkde. **53**, 294, 1933. — [11]) F. Simon, ZS. f. d. ges. Kälteind. **39**, 89, 1932.

daß schließlich die Kohle während der Expansion noch Gas nachliefert, das beim Simonschen Versuch wegfällt, so wird man der Desorptionskälte vielleicht nur eine untergeordnete, keinesfalls aber die ausschließliche Rolle zugestehen können.

Man kommt unabhängig von dieser Argumentation zum selben Schluß, wenn man die gleichen Gasmengen bei verschiedenen Drucken desorbiert; nach einer Faustregel werden pro Größenordnung Sorptionsdruck etwa gleiche Gasmengen sorbiert, also zwischen 10 und 1 Atm. ebensoviel (genauer weniger) wie zwischen 10^{-3} und 10^{-4} Atm. Nach Versuchen des Verfassers, bei denen das Gas durch 50 mm weite, zur Viskositätsverminderung des Heliums auf 12^0 K gekühlte Glasrohre und dann durch ein 190 mm weites Rohr von Zimmertemperatur in eine Gaede-Keesom-Pumpe strömte, und bei denen der Sorptionsenddruck nutzbar um etwa zwei Größenordnungen gegenüber dem Mendelsohnschen gesenkt wurde, erzielt man so nur etwa 6^0 K, statt noch tiefer als Mendelsohn zu kommen.

Dieser Versuch zeigt in Verbindung mit dem früher erwähnten, daß schon die Entspannung des Anfangsdruckes von 1 Atm. bei den vorhandenen kleinen Wärmekapazitäten eine Temperaturerniedrigung ohne Mitwirkung der Desorption hervorbringt; man bemerkt diesen Temperaturabfall direkt bereits beim Entleeren des Vakuummantels vor Beginn der Desorption. Theoretisch haben neuerdings Gillespie und Coe[1]) auf die Verfälschung der Sorptionswärme durch den Expansionseffekt hingewiesen.

Man muß aus den angeführten Versuchen und Überlegungen schließen, daß eine Verflüssigung schwer kondensierbarer Gase ohne das Linde-Verfahren bisher niemals gelungen ist, insbesondere nicht durch das Simonsche Verfahren; der Wert der Sorptionskälte beruht vielmehr[2]) auf der Möglichkeit, Zwischentemperaturen leicht und gleichförmig zu erzeugen. In einer bald erscheinenden Arbeit wird Verfasser Einzelheiten dieser Versuche geben und zeigen, daß man in geeigneten Sorptionsthermostaten Schmelzpunkte etwa 100mal genauer als bisher reproduzieren kann; die dadurch mögliche Verbesserung der Temperaturskale schafft die experimentelle Voraussetzung für die Vergleichung spektroskopisch und thermisch bestimmbarer Größen, wie z. B. der Dampfdruckkonstanten.

Herr Dr. Meissner und die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft haben diese Untersuchung in dankenswerter Weise durch die Hergabe von 35 Liter flüssigem Wasserstoff unterstützt.

[1]) L. J. Gillespie u. J. R. Coe, Jr., Journ. Chem. Phys. **1**, 103, 1933. — [2]) E. Justi, Ann. d. Phys. **10**, 983, 1931.

Über die Verbreiterung der positiven Raumsäule.

Von **R. Hellmann** in Aachen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Oktober 1933.)

1. Einleitung und Ziel. Bei einer Glimmentladung, die mit nicht voll bedeckter Kathode brennt, ist die vom negativen Glimmlicht bedeckte Kathodenfläche durch den Strom bestimmt, den die Entladung führt. Die Breite des Entladungskanals in seinem weiteren Verlauf ist davon abhängig, welchen Wert die Fortschreitungsgeschwindigkeit der Ladungsträger in Richtung des elektrischen Feldes hat im Vergleich zu der sich überlagernden ungeordneten Geschwindigkeit (Schwarmgeschwindigkeit). Im folgenden wird der Versuch gemacht, die Verbreiterung der positiven Säule unter diesem Gesichtspunkt zu betrachten, wenn die Glimmentladung in einem weiten, von Störungen durch die Rohrwand freien Gefäß brennt. Für gewöhnlich bleibt in diesem Falle der Rumpf der Entladung völlig dunkel. Da jedoch Güntherschulze und Schnitger[1]) kürzlich fanden, daß in der Nähe des Mindeststromes Leuchterscheinungen den Entladungskanal („positive Raumsäule" genannt) sichtbar machen, und Messungen dieser Art mitgeteilt haben, liegt eine unmittelbare Vergleichsmöglichkeit zwischen Rechnung und Beobachtungsergebnis vor.

Wir treffen mit Ollendorff[2]) die Annahme, daß in erster Linie die Elektronenbahnen für die Verbreiterung des Entladungskanals verantwortlich zu machen sind, und daß elektromagnetische Konzentrierungseffekte bei den in Frage stehenden kleinen Stromdichten keine Rolle spielen. Rein qualitativ ist dann von vornherein zu erwarten, daß der Entladungskanal in den Edelgasen sich wesentlich stärker verbreitern wird als in den Molekülgasen, da in den ersteren die Schwarmgeschwindigkeit der Elektronen wegen ihrer elastischen Zusammenstöße mit den Atomen beträchtliche Werte annehmen kann.

2. Rechnungsgrundlage für Molekülgase. Der Durchmesser der Entladung auf der Oberfläche einer ebenen Kathode sei durch den Gesamtstrom gegeben. Damit ist auch die Breite b_0 festgelegt, die der Entladungskanal am Anfang der positiven Säule hat. Wir berechnen die Abmessungen eines Lawinenkanals, der seinen punktförmigen Ursprung auf dem Rande der Ausgangsfläche habe. Hat dieser Kanal in der Entfernung x von der Ausgangsebene die Breite d, so ist also die Breite der gesamten Säule $B = b_0 + d$ (Fig. 1). Der Winkel φ ist der „Kegelwinkel" der Säule.

[1]) A. Güntherschulze u. H. Schnitger, ZS. f. Phys. **77**, 33, 1932. — [2]) F. Ollendorff, Arch. f. Elektrotechn. **26**, 193, 1932.

Ollendorff[1]) hat kürzlich unter der Annahme, daß sich der Geschwindigkeit der Elektronen in Feldrichtung eine ungeordnete mit Maxwellscher Geschwindigkeitsverteilung überlagert, die Beziehung

$$d = \sqrt{2\pi \frac{U_{th}}{\mathfrak{E}} \cdot x} \tag{1}$$

für die Breite d eines solchen Elektronenkanals hergeleitet. Hierin ist U_{th} die der Schwarmgeschwindigkeit der Elektronen entsprechende Spannung (Elektronentemperatur) und $\mathfrak{E}$ der als konstant angesehene Gradient des Längsfeldes. Bei der Ableitung dieser Formel waren starke Felder vorausgesetzt, in denen jeder Stoß mit vollständigem Geschwindigkeitsverlust endet. Die „thermische" Spannung

$$U_{th} = \frac{3}{2} \frac{k \cdot T}{q} \tag{2}$$

(k = Boltzmannsche Konstante = $1{,}36 \cdot 10^{-23}$ erg/Grad,
q = Ladung des Elektrons = $1{,}56 \cdot 10^{-19}$ Coulomb,
T = absolute Temperatur des „Elektronengases")

muß also klein sein im Verhältnis zu $\mathfrak{E} \cdot \lambda$, der auf die mittlere freie Weglänge (in Feldrichtung) entfallenden Spannung. Indessen führt die Rechnung bei schwachen Feldern, wo naturgemäß andere Voraussetzungen gemacht werden müssen, auf eine Formel, die sich von (1) nur durch einen konstanten Zahlenfaktor unwesentlich unterscheidet:

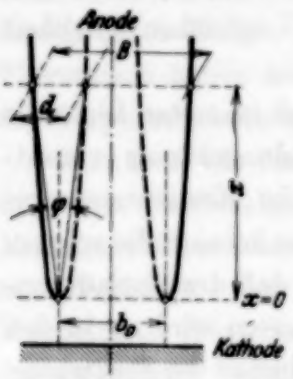


Fig. 1.

$$d = 2\sqrt{\frac{4}{3} \frac{U_{th}}{\mathfrak{E}} \cdot x}. \tag{3}$$

3. Beispiel. Den Messungen von Güntherschulze und Schnitger kann man indirekt entnehmen, daß bei 3,90 Tor Druck und 3 mA Strom der *durchschnittliche* Gradient der positiven Säule in Wasserstoff etwa 45 Volt/cm betrug, entsprechend einem $\mathfrak{E}/p = 11{,}5$ Volt/cm · Tor. Die Entladung befindet sich demnach schon nahe dem Erlöschungspunkt (Abreißstromstärke 1,4 mA) und zeigt lebhafte Leuchterscheinungen. Der Weglängengradient ist

$$\mathfrak{E} \cdot \lambda_{3{,}9\ \mathrm{Tor}} = 45 \cdot \frac{4{,}9 \cdot 10^{-2}}{3{,}9} = 0{,}56\ \text{Volt}.$$

Wesentlich schwieriger ist es, einigermaßen zutreffende Angaben über die Temperatur der Elektronen in dieser Entladung zu machen. Solange die Theorie der Langmuirsonden keine einwandfreie Deutung der Charakteristiken

[1]) F. Ollendorff, Arch. f. Elektrotechn. **26**, 193, 1932.

in unedlen Gasen auch bei höherem Druck ermöglicht, können solche Sondenversuche nur qualitativ brauchbare Zahlen liefern. Es steht jedoch fest[1]), daß die Elektronentemperatur die Temperatur des Gases um eine bis zwei Größenordnungen übertrifft, so daß die thermische Spannung U_{th} 1 bis einige Volt betragen kann. Es handelt sich demnach um ein „schwaches" Feld [Formel (2)]. Wir wollen sehen, inwieweit sich die tatsächlichen Verhältnisse mit dieser Annahme über T bzw. U_{th} erklären lassen. Mit $U_{th} = 1$ Volt wird z. B.

$$d = 2\sqrt{\tfrac{4}{3}\,\tfrac{1}{45}\,x} = 0{,}34\sqrt{x}.$$

Dies würde in der unteren Hälfte einer Säule von 8 cm Länge einen Kegelwinkel von etwa 10^0 ergeben.

Bei Güntherschulze und Schnitger[2]) findet sich das Bild einer Wasserstoffsäule, die bei 2,0 Tor aufgenommen wurde. Will man die sichtbaren Leuchterscheinungen als Abbild der elektrischen Verhältnisse gelten lassen, so zeigt die Aufnahme der positiven Säule im unteren Teil in der Tat die geforderte parabolische Begrenzung. Auf die stärkere Verbreiterung der Lichterscheinung nach der Anode zu werden wir sogleich zurückkommen. Berücksichtigt man, daß der Gradient hier vermutlich von derselben Größe, die Temperatur jedoch bei dem kleineren Druck eher höher war, so ist die Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert ($\varphi = 13^0$) jedenfalls befriedigend und rechtfertigt die obige Annahme über die Temperatur.

4. Genauere Rechnung und eigene Versuche. Es zeigte sich bei eigenen Versuchen, daß z. B. in Stickstoff von 0,72 Tor Druck die Säule keineswegs parabolisch begrenzt war, wie die Theorie es verlangt und wie es aus den Photographien der erwähnten Autoren den Anschein hatte, sondern daß sie die Form eines schlanken Kegelstumpfes aufwies. Die Erklärung hierfür ergibt sich, wenn man berücksichtigt, daß wegen der Verbreiterung der Säule der Gradient nach dem breiteren Ende zu abnehmen muß. Die Folge hiervon ist eine stärkere Verbreiterung, als es dem Parabelgesetz (3) entsprechen würde. Die ionenkinetischen Verhältnisse in der positiven Säule sind zwar noch nicht so weit geklärt, daß dieser Zusammenhang bereits quantitativ erfaßt werden könnte. Glücklicherweise bietet aber die ausgeprägte *Schichtung* einen Anhaltspunkt für den Verlauf des Gradienten längs der Säule, wenn man der Potentialdifferenz zwischen zwei Schichten einen konstanten Wert zuordnen darf[3]). So ergab die Ausmessung von Fig. 2 die in Fig. 3a gezeichneten Punkte, wobei das Schichtpotential an

[1]) Vgl. z. B. R. Seeliger, Naturwissensch. **20**, 711, 1932. — [2]) A. Güntherschulze u. H. Schnitger, a. a. O., Fig. 10, S. 343. — [3]) Wien-Harms, Handb. d. Experimentalphys. **13** [3], S. 540.

Hand der Spannungsmessung zu etwa 50 Volt geschätzt wurde. Das experimentelle Ergebnis läßt sich durch eine Gerade

$$\mathfrak{E} = ax + b = -4{,}7\,x + 57 \text{ Volt/cm} \tag{4}$$

wenigstens für den Anfang der Säule annähern; im späteren Verlauf muß die Feldstärke einem konstanten Wert zustreben, der durch Sondenmessungen zu etwa 6 Volt/cm (0,72 Tor Stickstoff) gefunden wurde.

Schreiben wir Gleichung (3) in der Form

$$\mathrm{d}(d^2) = \frac{16}{3} U_{\mathrm{th}} \cdot \frac{\mathrm{d}x}{\mathfrak{E}}.$$

In dieser Formel war $\mathfrak{E}$ als konstant vorausgesetzt. Es ist in Näherung aber auch berechtigt, sie noch gelten zu lassen für die veränderliche Feldstärke. Alsdann ergibt die Integration von 0 bis x nach Einsetzen der durch den Versuch ermittelten Werte von Gleichung (4)

$$d = \sqrt{\frac{16}{3} U_{\mathrm{th}} \cdot \frac{1}{a} \ln\left(1 + \frac{ax}{b}\right)}. \tag{5}$$

In Fig. 3b ist die so erhaltene Säulenverbreiterung d aufgetragen. Man sieht zunächst, daß praktisch die Formel die gerade Mantellinie des Säulenkegels nun richtig widergibt. Setzen wir für U_{th} den plausiblen Wert 1 Volt ein, so ergibt sich ein Kegelwinkel $\varphi = 7^0$ in befriedigender Übereinstimmung mit dem Versuchswert ($\varphi = 7{,}5^0$).

Es erscheint somit möglich, mit Hilfe der angedeuteten Betrachtungen dem Zusammenhang näher zu kommen, der zwischen den Größen Feldstärke, Temperatur und Kegelwinkel (Säulendurchmesser) in Molekülgasen besteht. Zur weiteren Kontrolle wurden Sondenmessungen begonnen, deren Ergebnisse jedoch noch nicht als eindeutig gelten konnten. Begreiflicherweise machte u. a. die Einführung eines Sondendrahtes in die bei Minimalstrom brennende Entladung ohne deren Störung beträchtliche Schwierigkeiten.

5. Die positive Säule in Edelgasen. Die Edelgase unterscheiden sich von den Molekülgasen in elektrischer Hinsicht dadurch, daß für ein Elektron wegen der Elastizität der Zusammenstöße eine Aufspeicherung von Energie längs seines Zickzackweges durch das Gas möglich ist. Ob für den nach genügend vielen Stößen erreichten Wert der thermischen Spannung allerdings der von Hertz berechnete Wert

$$U_{\mathrm{th}_\infty} = U \cdot \frac{\lambda}{\sqrt{2k}} \tag{6}$$

($k = 2\,m/M$ = Energieverlust beim Elektronenstoß) gesetzt werden darf, scheint im Falle der positiven Säule fraglich. Denn erstens fallen bei begrenzten Gefäßabmessungen und geringen Drucken nicht immer „genügend

viele" Stöße auf den Weg Kathode—Anode, so daß U_{th_∞} praktisch nicht erreicht wird. Zweitens strebt aber die Elektronentemperatur nach Seeliger und Hirchert[1]) bei großen Feldstärken einem Grenzwert zu. Würden wir in Formel (3) mit Ollendorff Gleichung (6) einführen, so

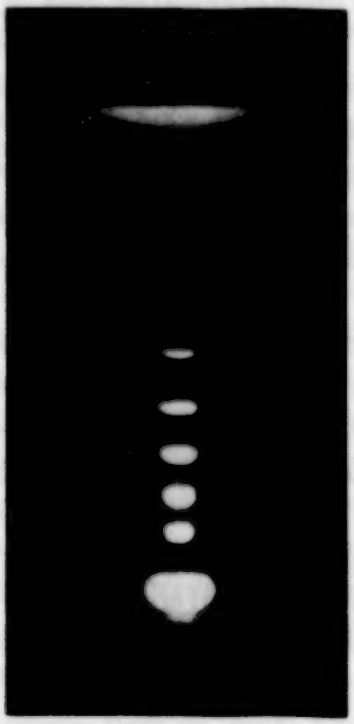


Fig. 2. Positive Raumsäule in Stickstoff.
Elektrodenabstand 125 mm, Druck 0,77 Tor, Strom 0,425 mA.

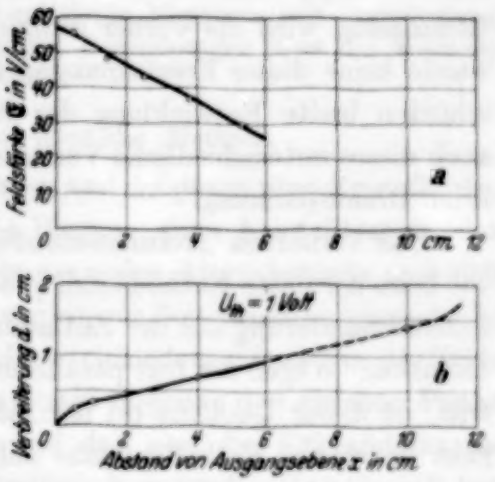


Fig. 3a und b.

müssen wir beim Resultat berücksichtigen, daß der erhaltene Wert für die Verbreiterung eine obere Grenze darstellt, der die Wirklichkeit nur bei sehr kleinen Feldstärken in der Säule nahekommt. Falls der aus (4) ermittelte Wert U_{th} größer ist als der nach (2) berechnete, so findet Energieakkumulation der Elektronen in dem angegebenen Sinne statt und man kann für die Kanalbreite schreiben:

$$d = 2\sqrt{\frac{4}{3}\frac{\lambda}{\sqrt{2k}}\cdot x}. \tag{7}$$

Für einen Vergleich günstig liegen immerhin die Verhältnisse bei einer von Güntherschulze und Schnitger mitgeteilten Argonentladung, bei der der Elektrodenabstand $S = 18{,}7$ cm und der Gasdruck $p = 2{,}14$ Tor betrug.

Man überzeugt sich leicht, daß die Bedingungen für Formel (7) erfüllt sind. Es wird

$$k = \frac{2m}{M} = 2\cdot\frac{1}{1840\cdot 40} = 2{,}72\cdot 10^{-5}$$

[1]) R. Seeliger u. R. Hirchert, Ann. d. Phys. (5) **11**, 837, 1931.

und $$d = 2\sqrt{\frac{4}{3}} \cdot 13\,7 \cdot \frac{1{,}3 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{2 \cdot 2{,}72 \cdot 10^{-5}}} = 13{,}2\,\text{cm}.$$

Dieser Wert kommt dem beobachteten (die Anode von 18,5 cm Durchmesser war ganz bedeckt) nahe.

6. Spannung der Raumsäule. Güntherschulze und Schnitger finden, daß die Brennspannung einer Glimmentladung in Molekülgasen stark ansteigt, wenn man den Strom bis in die Nähe des minimalen erniedrigt. Gleichzeitig wird die vorher dunkle Säule leuchtend. Bei den Edelgasen wurde keine dieser Erscheinungen beobachtet. Vielleicht erklärt die verschieden breite Entwicklung der Entladung — wenigstens qualitativ — auch dieses unterschiedliche Verhalten der Molekül- und Edelgase bezüglich ihrer Brennspannung.

Das Verhältnis „Raumsäulendurchmesser zu Säulenlänge" ist, ähnlich wie beim normalen Kathodenfall[1]), auch hier maßgebend für die prozentuelle Ionenabwanderung aus der Entladungsbahn infolge des Querfeldes und der Diffusion. Wegen des fast parallelen Kanals, der bei den Molekülgasen auftritt, ist dieser Quotient bei normalem Kathodenfall von der vom Glimmlicht bedeckten Kathodenfläche abhängig. Schrumpft diese bei niedrigen Stromstärken zusammen, so wird auch der Ionenverlust in der Säule beträchtlich. Entsprechend muß sich auch die Ionisierung, die Leuchtintensität und der Gradient einstellen. Die Breite der positiven Säule der Edelgase ist dagegen von der Kathodenbedeckung fast unabhängig; die Ionenabwanderung ist aus diesem Grunde hier nicht stärker als bei großen Stromstärken. Es liegt kein Grund vor, warum sich die Spannungsverhältnisse in der Säule, die auch bei großem Strom keine Leuchtanregung der Atome bewirkten, erhöhen sollte und die Säule bleibt auch bei kleinen Strömen dunkel.

7. Zusammenfassung. Die Verbreiterung einer positiven „Raumsäule", die in der Nähe ihrer Minimalstromstärke brennt, wird formel- und zahlenmäßig verfolgt. Einer strengen theoretischen Behandlung ist das Problem heute noch nicht zugänglich. Durch geeignete Annahmen gelingt es jedoch, die Rechnung mit den Meßergebnissen in Molekül- und Edelgasen befriedigend in Einklang zu bringen. Auf Grund der so geklärten Eigenschaften der Säule ergibt sich weiterhin eine plausible Erklärung dafür, daß die Molekülgassäule bei sinkendem Strom — im Gegensatz zu den Edelgasen — ihre Spannung stark erhöht.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Rogowski für die freundliche Anregung zu dieser Arbeit zu danken.

[1]) W. Rogowski, Arch. f. Elektrotechn. **25**, 574, 1931.

Quadrupolübergänge und andere neue schwache Linien in den *K*-Spektren der Elemente 48 Cd und 50 Sn. III.

Von **Erik Carlsson Ingelstam**[1]) in Upsala.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 8. November 1933.)

Vorliegendes ist ein Bericht über die Fortsetzung der früheren Untersuchungen des Verfassers[2]) über die *K*-Spektra der mittleren Elemente mit Verwendung von gebogenen Kristallen; er ist von einigen Bemerkungen über die Methode begleitet.

1. Weitere Bemerkungen über die Methode.

Über die Wahl von geeigneten Kristallen und der günstigsten Kristalldicke. Es dürfte ziemlich sicher sein, daß die Biegung eines Kristallblattes, das wirklich elastisch ist, eine Änderung der normalen Atomabstände mit sich bringt. Eine Folgerung daraus ist, wie vor einiger Zeit auseinandergesetzt[3]), daß bei der hier verwandten Methode die verschiedenen Zonen in der Tiefe des Kristalls einen monochromatischen Strahl in genau den gleichen Punkt des Fokussierungskreises reflektieren, und daß also die Kristalldicke als solche keine Verbreiterung einer Spektrallinie hervorruft. Cauchois[4]) hat etwa zur selben Zeit eine entsprechende Berechnung veröffentlicht; unsere Ergebnisse stimmen völlig überein. Bekanntlich zeigen nicht alle Kristalle nur elastische, sondern auch plastische Eigenschaften; die ausgeprägt plastischen Kristalle sind aus den erwähnten Ursachen bei dieser Methode zu vermeiden. Bei solchen Kristallen, die viel bevorzugte Durchgangsrichtungen haben, wie z. B. Glimmer und Gips, muß man beachten, daß die Biegung nicht so weit getrieben werden darf, daß Gleiten an diesen Flächen eintritt, denn in diesem Falle sind selbstverständlich die Bedingungen der hier besprochenen Fokussierung nicht vorhanden. Dies Verhalten setzt in der Tat der Dicke verwendbarer Kristalle eine obere Grenze, da die Deformationsgrößen und folglich die Spannungen in den äußersten Schichten ihr proportional sind. Die elastischen Daten einer gewissen Kristallart bedingen also die zulässigen Höchstwerte der Krümmung und Dicke. Es hat sich bei der Prüfung herausgestellt, daß z. B. eine 0,8 mm starke Gipsplatte (aus Sizilien, ziemlich ausgeprägte Plastizität), die sich zu 100 cm Radius vollkommen gleichförmig biegen läßt, den Röntgenlinien eine zu große Breite gibt, während bis 0,4 mm dicke Gipsblätter von der elastischen Art aus Montmartre (dickere ohne Defekte waren hier schwer

---

[1]) Ingelstam ist künftighin der Zuname des Verfassers. — [2]) E. Carlsson, ZS. f. Phys. **80**, 604, 1933; **84**, 119, 1933. — [3]) E. Carlsson, ebenda **84**, 801, 1933. — [4]) Y. Cauchois, Thèses pour le doctorat. Paris 1933.

zu erhalten) Röntgenlinien von idealer Breite liefern. Der praktische Mindestwert der Dicke ist dadurch gegeben, daß man ein sehr dünnes Blatt viel schwerer regelmäßig biegen kann; dünnere Platten als 0,1 mm dürften daher schwerlich gebraucht werden können.

Als wichtigster Umstand ist bei der Verwendung dieser Methode die Wahl einer geeigneten Kristallart zu beachten. Außer den erwähnten elastischen Eigenschaften ist der gute Wuchs eine Hauptbedingung, und vielleicht bei dieser Methode von größerer Bedeutung als bei den Bragg-Methoden, wo nur eine sehr dünne oberflächliche Schicht an der Reflexion beteiligt ist. Wie erwähnt, ist Gips elastischer Art sehr zuverlässig. Es mag nochmals ein wohl bekanntes Spektrum (Mo K) reproduziert werden (Fig. 1), das in der ersten Ordnung von Gips erhalten worden ist, um die

Fig. 1.
Mo K, 1. Ordnung; Gipskristall $R = 100$ cm.
40 kV, 12 mA, Exponierungszeit 5 Min. (α_1 und α_2 überexponiert).

erreichbare Schärfe der Linien zu zeigen. Die Auflösung des Dubletts $\beta_1\beta_3$ ist etwa dieselbe wie bei der Tubusaufnahme Larssons[1]), was beweist, daß die irregulären Fehler bei dieser Aufnahme den von dem Einfluß des dort verwandten schmalen Spaltes herrührenden Verbreiterungseffekt nicht überschreiten. Dies ist ja auch in Übereinstimmung mit unseren früheren Ergebnissen, wobei mehrere andere Kristallexemplare geprüft worden sind. Auch sind einige vorläufige Aufnahmen von W K gemacht worden, und die Feinheit der Linien wird z. B. die Ausmessung der gesonderten Komponenten der β_2-Linie gestatten. Glimmer scheint nach unserer Erfahrung u. a. wegen der Schwierigkeit, genügend ebene Platten daraus zu erhalten, etwas weniger zuverlässig zu sein.

Es sind auch zwei Quarzplatten geprüft worden, die derart aus dem Kristall geschnitten waren, daß die (100)-Ebenen senkrecht auf den Flächen stehen. Die Flächen waren poliert, und die Platten ließen sich ganz einwandfrei regelmäßig biegen. Beide Platten, von denen die eine von Dr. Steeg und Reuter in Bad Homburg v. d. H., die andere von Adam Hilger Ltd. in London hergestellt waren, gaben ganz dasselbe Linienaussehen. Die Linien sind breit, und für die niedrigen Ordnungen fällt die Intensitätskurve

[1]) A. Larsson, Phil. Mag. **3**, 1136, 1927.

einer an sich schmalen Linie (K-Serie) sehr steil ab. An der letztgenannten Platte sind für die Breite der Mo $K\alpha_1$-Linie in der ersten, zweiten und dritten Ordnung die Werte 0,174, 0,185 und 0,208 mm gemessen. Die zu erwartenden Breiten sind, wie man findet, ($R = 89$ cm) 0,042, 0,059 und 0,082 mm, so daß die wirklichen Werte diese um 0,132, 0,126 und 0,124 mm, also für alle Ordnungen um rund 0,13 mm ($\pm$ 10%) übersteigen. Dies deutet auf entweder eine Orientierungsabweichung der Atomebenen oder eine durch Gitterkonstantenanomalien hervorgerufene Glanzwinkelvariation im Betrage von rund 30″ hin. Die Auflösung steigt also mit der Ordnung der Reflexion stark an. Da die Linien symmetrisch sind, können auch die von einem derartigen Kristall erhaltenen Spektra zur einwandfreien Ausmessung von Linien dienen, vorausgesetzt, daß die Auflösung genügend groß ist. Die Intensität der Reflexionen ist mehrfach größer als die des Gipses, was auch aus den Theorien in Verhältnis zu den obigen Ergebnissen leicht zu verstehen ist. Die hieraus erhellenden Unregelmäßigkeiten in dem Kristallbau des Quarzes sind mehrmals beobachtet. Yuching Tu[1]) hat voneinander bis um 18″ abweichende Glanzwinkel für dieselbe Strahlung (Mo $K\alpha_1$) an verschiedenen natürlichen Flächen desselben Quarzprismas (und auch gegenüber einem anderen) gefunden, und die interferometrische Untersuchung von Quarzprismenflächen nach Siegbahn[2]) deutet ebenfalls auf einen unregelmäßigen Bau des Raumgitters bei diesem Kristall hin.

Es liegt nahe, die günstigste Dicke des Kristallblattes in unserem Falle nach den Theorien der Röntgenreflexion in Kristallen zu berechnen. Wir haben jedoch zu erwarten, daß die wirklichen Verhältnisse nur sehr grobe Annäherungen an die Ergebnisse sind, die man in dieser Weise erhält. Überhaupt wissen wir bis jetzt sehr wenig über den Grad, mit dem sich ein natürlicher Kristall dem Idealkristall oder anderseits dem idealen Mosaikkristall annähert; Ergebnisse von Untersuchungen in diesem Gebiete, die übrigens große Schwierigkeiten bieten, sind sehr spärlich. Die folgenden Überlegungen haben nur den Zweck, einige Anhaltspunkte für diese Frage zu geben, und setzen voraus, daß sich die für Plankristalle ausgearbeiteten Theorien mit genügend guter Näherung auf wenig gekrümmte Kristallplatten übertragen lassen.

Ewald gab bekanntlich in seiner ersten, klassischen Arbeit über die dynamische Theorie der Reflexion von Röntgenstrahlen an *idealen* Kristallgittern die Hauptzüge der Lösung auch für den Fall durchgehender Strahlung („Laue-Fall") an, und es ergibt sich für die Energieübertragung zwischen

[1]) Yuching Tu, Phys. Rev. **40**, 662, 1932. — [2]) M. Siegbahn, Ark. f. Mat., Astr. och Fys. (A) **23**, Nr. 12, 1933.

Primär- und reflektiertem Strahl eine in bezug auf die Tiefen des Kristalls periodische Intensitätsfunktion. Die Reflexionskurve eines monochromatischen Strahles in diesem Falle (Fig. 2) hat eine ausgedehntere Form als die des Bragg-Falles, die ja recht steil absinkt. Die Reflexionsbreiten sind in den beiden Fällen bei gleichen übrigen Daten jedoch dieselben, wobei in dem Falle durchgehender Strahlung die Breite in halber Höhe betrachtet wird. Die Fläche, also etwa die Gesamtintensität, ist aber hier nur die Hälfte der des Bragg-Falls, gleiche übrige Daten vorausgesetzt. Da die genannte Periode im Betrage stark mit den verschiedenen Zonen der Reflexionskurve (dem „Anregungsfehler") variiert, ist für die Ableitung der austretenden Intensität als Funktion der Dicke eine Integration über den Reflexionsbereich erforderlich; die bezüglichen Verhältnisse sind von Waller[1]) klargelegt. Wir wollen die Ergebnisse auf die in unserem Falle in Frage kommenden Daten beziehen. Bei Strahlungen dieser kurzen Wellenlängen berechnet sich die Periodizität für das Maximum des Reflexionsbereiches in der Größenordnung von hundertstel Millimetern. Die Intensität hängt von der Dicke nach den Formeln von Waller, die zunächst die Absorption nicht berücksichtigen, derart ab, daß sie anfangs bei sehr kleiner Dicke mit dieser linear ansteigt. Bei Kristallschichten von der Größenordnung der genannten Periode hat die Intensitätskurve Maxima und Minima, die für größere Dicken „gedämpft" werden, so daß die Intensität bald einen konstanten Wert annimmt. Sie kann durch der Gleichung

$$J = f_1(S, \lambda, \varphi) \cdot \sum_0^\infty \frac{\Gamma^{2n+1}}{(2n+1)(n!)^2} (-1)^n$$

ausgedrückt werden, wo

$$\Gamma = k \cdot \frac{x \cdot \lambda}{\cos \varphi}$$

für unseren Fall $\alpha = 0$ ist (x ist die Dicke, k eine berechenbare Kristallkonstante). Nun soll aber die Massenabsorption hinzukommen; diese kann man grob dadurch in die Rechnung einführen, daß man die nach dem Obigen gefundenen Werte mit den entsprechenden $e^{-\mu \cdot \frac{x}{\cos \varphi}}$ multipliziert. Die Intensitätskurve schmiegt sich also statt einer der x-Achse parallelen Linie dieser Exponentialkurve an für Dicken, die groß gegenüber der „Schichtung" sind. Ein Ansatz, diese Intensität zu veranschaulichen, ist in Fig. 3, Kurve A, gemacht worden, ohne jedoch die Einzelheiten in ihrem Verlauf, die hier kein Interesse haben, mitzunehmen; die gestrichelte Linie ist die Konvergenzkurve für große x.

[1]) I. Waller, Ann. d. Phys. **79**, 261, 1926.

Hat aber der Kristall *Mosaikstruktur*, so ist die Kohärenz bei der Reflexion gestört und die Elementenstücke reflektieren unabhängig von einander. Die dynamische Theorie versagt ganz, wenn es gilt, Aussagen über den Ganzkristall in unserem Falle zu machen und man hat statt der angeführten eine Intensitätsabhängigkeit, wie sie nach der folgenden, unmittelbar einleuchtenden Formel zu erwarten ist:

$$J = f_2(S, \lambda, \varphi)\, x\, e^{-\mu \cdot \frac{x}{\cos \varphi}}.$$

Der Absorptionskoeffizient mag hier einen etwas höheren Wert als den normalen haben, um die dynamische Extinktion in den Blöckchen zu erfassen. Die Kurve hat in diesem Falle (Fig. 3, *B*) ihren Maximalwert um $x_1 = \frac{\cos \varphi}{\mu}$.

Die Wahl der Kristalldicke, die aus theoretischen Gründen die höchste Intensität geben sollte, wird also für die zwei idealisierten Fälle eine ganz

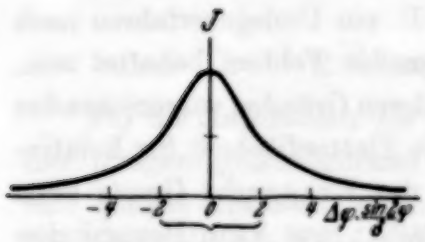


Fig. 2.

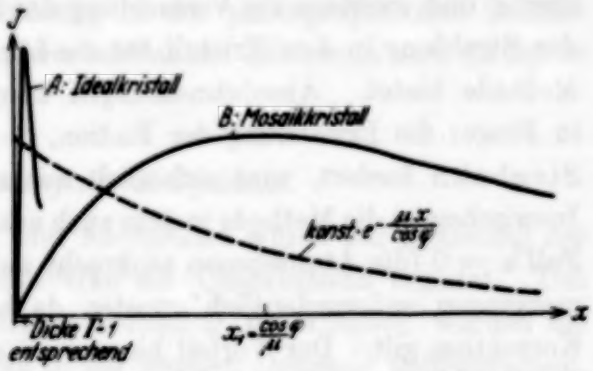


Fig. 3. Abhängigkeit der Intensität von der Kristalldicke bei durchgehender Strahlung.

verschiedene. Bei einem Idealkristall wird die Höchstintensität schon bei einem sehr dünnen Blatt erreicht, und ein dickeres vermehrt eigentlich nur die Absorption. Die Maximalintensität eines idealen Mosaikkristalls tritt indessen bei einer viel größeren Dicke ein. Nach der Absorption des Gipses sollte sie, wenn der Kristall von solcher Art wäre, für 400 bzw. 1200 X-E. rund 3 und 0,15 mm betragen. Die Fig. 3 enthält für dieselben x-Koordinaten zwei den beiden Fällen entsprechende Kurven, wobei die Daten so gewählt sind, daß sie einer größeren der nach unserer Methode zugänglichen Wellenlängen entsprechen. Das Verhältnis des Ordinatenmaßstabes ist bei den beiden Kurven ganz willkürlich gewählt.

Aus Versuchen von Bragg und seinen Mitarbeitern[1]) weiß man, daß ein Mosaikkristall, wie Steinsalz, eine Intensitätskurve ganz wie *B* hat, dagegen liegen bisher keine Intensitätsmessungen mit Verwendung von

[1]) W. L. Bragg, R. W. James u. C. H. Bosanquet, Phil. Mag. **42**, 1, 1921.

durchgehender Strahlung bei Kristallen vor, von denen man eine idealere Struktur zu erwarten hätte. Was die Linienschärfe betrifft, so wäre dies bei Gips zu vermuten, aber möglicherweise mag die Neigung zur Aufspaltung in Elementarschichten, auch wenn diese nicht eintritt, eine Abweichung von der Idealität im Sinne der dynamischen Kristalltheorie für den hier vorliegenden Fall bedingen. Bei Quarz dürfte der *B*-Fall den Verhältnissen am besten entsprechen.

Unmöglich scheint aber eine experimentelle Prüfung dieser Verhältnisse nicht zu sein; bis dahin müssen vorzugsweise die praktischen Bedingungen für die Wahl der Kristalldicke entscheidend bleiben.

Anwendung der Methode auf Präzisionsmessungen. Zwei Umstände sprechen dafür, daß die Methode mit Erfolg gebraucht werden kann, wenn es sich um Messungen von Spektrallinien mit den Ansprüchen einer Präzisionsmessung handelt: erstens die erreichbare sehr annähernd ideale Linienbreite, und zweitens die Vermeidung der Schwierigkeit, die das Eindringen der Strahlung in den Kristall für die härtesten *K*-Strahlen bei der Bragg-Methode bietet. Absolutmessungen kommen zwar nicht in erster Linie in Frage; die Ermittlung der Radien, die z. B. ein Umlegeverfahren nach Siegbahn fordert, wird sicherlich mit zu großen Fehlern behaftet sein. Inzwischen ist die Methode in dem auch aus anderen Gründen vorzuziehenden Fall $\alpha = 0$ (die Atomebenen senkrecht auf die Plattenflächen) für Relativmessungen außerordentlich günstig, da hier das Braggsche Gesetz ohne Korrektion gilt. Der Vorteil hieraus ist auffällig: man kann Bezugslinien aus einer beliebigen anderen Ordnung nehmen und nur mit den einfachen Multiplen, die den Ordnungen zukommen, für die Wellenlängen *exakt* rechnen; wegen der Unsicherheit der nötigen Korrektion würde sonst dies Verfahren ungeeignet sein. Für die bisher weniger genau gemessenen *K*-Spektren der höheren Elemente können also für jeden Fall ausgewählte *K*-Linien aus den Elementen 35 bis 50 als Bezugslinien dienen, die mit dem Tubusspektrometer genau ermittelt worden sind und somit als zuverlässige Wellenlängennormale betrachtet werden können. Es muß betont werden, daß dies nur für $\alpha = 0$ gilt.

Unterdrückung der kontinuierlichen Schwärzung. Die Grenze für das Wahrnehmen sehr schwacher Linien ist von der kontinuierlichen Schwärzung der Platten in hohem Grade beeinflußt. Bei durchgehender Strahlung erhält man immer eine Reflexion von dem kontinuierlichen Spektrum auch an anderen Atomebenen als den für die Hauptreflexion verwandten, und dieser Effekt hängt seinerseits von der Struktur des betroffenen Kristallgitters ab. Das Auftreten vieler sogenannter „Aufhellungslinien" deutet, wie man einsieht, darauf, daß mehrere solche Reflexionen stattfinden.

Gips ist auch aus diesem Grunde sowohl dem Quarze als dem Glimmer vorzuziehen. Ein in gewissen Fällen leicht zu eliminierender Effekt ist, daß beim Arbeiten in einer höheren Ordnung die in den niedrigeren Ordnungen von denselben Atomebenen reflektierte kontinuierliche Strahlung mit auftritt. Da diese also von größerer Wellenlänge als die untersuchte ist, kann man sie mittels Filterung der Strahlung vor der Reflexion durch eine passende Schicht fast vollständig absorbieren, während von der zu untersuchenden, durchdringenderen Strahlung ein viel kleinerer Teil verloren geht. Am vollständigsten läßt sich in dieser Weise von der zweiten Ordnung das kontinuierliche Spektrum erster Ordnung trennen. Diese Methode ist mit Erfolg bei der Aufnahme der später zu besprechenden CdK und SnK in zweiter Ordnung verwandt worden, wobei Br- und Cu-Schichten als Filter gedient haben. Speziell bei Sn $K\beta$, wo die zweite Ordnung an die kurzwellige Seite der BrK-Kante erster Ordnung fällt, hätte ohnedies die von der Absorption der entsprechenden Strahlung in der photographischen Schicht hervorgerufene starke Schwärzung die schwachen Effekte in dem Sn-Spektrum überdeckt.

2. *Untersuchung der K-Spektren.*

Für die Aufnahmen der Cd- und Sb-Spektra wurde zur Erzielung der hier nötigen größtmöglichen Lichtstärke ein Quarzkristall benutzt. Um eine genaue Ausmessung gestattende Auflösung zu erhalten, wurden die zur Verwendung gelangten Platten in der zweiten Ordnung aufgenommen. Gemessen wurden die Quadrupollinien β_4 und β_5 und die als β_7 bezeichnete Linie unbekannten Ursprungs. Von β_6 bemerkt man hier nichts, und auch nichts mit Sicherheit von der η-Linie. Die ermittelten Werte sind in der Tabelle 1 enthalten.

Über die Linie β_4 mag folgendes bemerkt werden. Bei 49 In beginnen die Niveaus O_{II} und O_{III} normal mit Elektronen belegt zu werden, und man hat von da an den Dipolübergang $KO_{II, III}$ zu erwarten. Eine Linie diesen Ursprungs ist kürzlich von Hudson und Vogt[1]) sowohl als von Richtmyer und Barnes[2]) bei 74 W mitgeteilt worden. Bei 50 Sn sollte sie eine um ein paar Zehntel X-E. kürzere Wellenlänge als $KN_{IV, V}$ haben und dürfte demnach schwerlich von dieser getrennt werden können. Die erreichbare Auflösung der gemachten Aufnahmen gestatten darüber keine bestimmte Aussage. Bei 74 W besteht dagegen die Möglichkeit einer vollständigen Trennung.

---

[1]) J. C. Hudson u. H. G. Vogt, Phys. Rev. **43**, 1049, 1933. — [2]) K. F. Richtmyer u. S. W. Barnes, Phys. Rev. **43**, 1049, 1933.

Im Laufe dieser Arbeit veröffentlichten Ross und Kirkpatrick[1]) die Werte ihrer entsprechenden Untersuchung von 51 Sb. Nunmehr sind also die beiden Quadrupollinien $K\beta_4$ und β_5 in der Elementenfolge von 37 Rb bis 51 Sb durch in den beiden letzten Jahren gemachten Untersuchungen bekannt. Die hier gemachten provisorischen Aufnahmen von dem K-Spektrum des Wolframs enthalten auch die Linie β_5. Die Intensität dieser Quadrupollinie ist gegenüber der der Dipollinien hier bedeutend größer als bei den niedrigeren Elementen, was auch nach der Theorie zu erwarten ist.

Tabelle 1.

Wellenlängen- und Frequenzwerte der schwachen Linien bei SnK und CdK.

Linie	Element	λ	$\frac{\nu}{R}$	$\frac{\nu}{R}$ ber.	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$
				$(K - N_{IV, V})$	
$K\beta_4$	50 Sn	423,98	2149,3	2148,99 2149,02	46,361
	48 Cd	463,33	1966,8	1966,69	44,348
				$(K - M_{IV, V})$	
$K\beta_5$	50 Sn	430,87	2114,9	2114,40 2115,04	45,988
	48 Cd	470,38	1937,3	$1937,\frac{11}{62}$	44,015
$K\beta_7$	50 Sn	432,73	2105,9	—	45,890
	48 Cd	472.31	1929,4	—	43,925

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß die $K\beta$-Gruppe wahrscheinlich noch schwächere Linien enthält; auf den Platten der niedrigeren hier untersuchten Elemente sind bestimmte Andeutungen wenigstens eines zwischen β_5 und β_2 gelegenen Dubletts wahrzunehmen (siehe die Reproduktionen in dem vorigen Aufsatz).

Upsala, Physikalisches Institut der Universität, November 1933.

[1]) P. A. Ross u. P. Kirkpatrick, Phys. Rev. **43**, 1036, 1933.

Zur Spektroskopie der ultraweichen Röntgenstrahlung. II.

Von **Manne Siegbahn** und **T. Magnusson** in Upsala.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 11. November 1933.)

Es wird ein Teilbericht gegeben von Untersuchungen über die *K*- und *L*-Reihen der Röntgenspektren im ultraweichen Gebiete mit Hilfe der Konkavgittermethode. Die Serien sind bis zu ihrem Abschluß verfolgt.

1. Einleitung. In einer früheren Mitteilung[1]) haben wir über Untersuchungen im ultraweichen Röntgengebiet mit Hilfe der Plangittermethode berichtet. Unter anderem wurde dabei eine Anzahl neu hergestellter, ebener Gitter geprüft. Mit der in dieser Arbeit beschriebenen Apparatur sind nachher einige Untersuchungen der ultraweichen Röntgenspektren ausgeführt worden.

Unsere methodischen Untersuchungen waren von Anfang an auch auf die Verwendung der *Konkav*gittermethode gerichtet. Prinzipiell bietet diese Methode gegenüber der *Plan*gittermethode einige wesentliche Vorteile, nämlich die erreichbare höhere Auflösung und Dispersion. Die erste Prüfung der Konkavgittermethode mit streifendem Einfallswinkel für das Studium der ultraweichen Röntgenstrahlung wurde von Osgood schon 1927 ausgeführt. Osgood schließt aus seinen Versuchen, daß diese Methode für genauere Wellenmessungen ungeeignet und daß man für solche Zwecke auf die Plangittermethode angewiesen sei.

Die in den letzten Jahren hier ausgeführten Untersuchungen über höhere Funkenspektren mit der Konkavgittermethode haben gezeigt, daß es möglich ist, mit dieser Methode bei geeigneter Ausführung des Spektrometers sehr genaue Messungen von Wellenlängen zu erzielen. Ferner ist durch diese Messungen eine große Anzahl von Wellenlängenwerten bis herab zu 40 Å festgelegt, die eine zuverlässige Wellenlängenskale in diesem Gebiet darstellt. Die Benutzung von Spektrallinien aus den optischen Spektren als Standardlinien für die Messungen, wie es in der vorliegenden Arbeit geschehen ist, bietet auch deswegen einen großen Vorteil, weil die optischen Linien sehr scharf und wohldefiniert sind, was mit den ultraweichen Röntgenlinien nur ausnahmsweise der Fall ist.

2. Methodisches. Über die verwendete Methode ist schon im Juni dieses Jahres in einem Vortrag des einen von uns[2]) kurz berichtet worden. Die Ausführung des Vakuumspektrometers schließt sich eng an diejenige

[1]) Manne Siegbahn u. T. Magnusson, ZS. f. Phys. **62**, 435, 1930. — [2]) M. Siegbahn, Proc. Phys. Soc. London **45**, 689, 1933.

der oben erwähnten optischen Spektrometer[1]) an. Das Röntgenrohr von üblicher Konstruktion wurde im allgemeinen mit Oxydkathode benutzt. Durch Austausch der Elektroden kann das Rohr ohne weiteres als Hochvakuumfunkenkammer dienen. Mit Hilfe einer horizontalen Blende vor der gebogenen photographischen Platte ist es möglich, ein optisches Vergleichsspektrum ohne Änderung der Einstellung aufzunehmen.

Für unsere früheren Untersuchungen mittels der Plangittermethode hatten wir ebene Glasgitter mit Hilfe einer neuen Teilmaschine hergestellt. Besondere Sorgfalt wurde dabei auf die Konstruktion des Teilmechanismus und die Technik des Ritzverfahrens verwendet, weil zu erwarten war, daß bei diesen kleinen Wellenlängen eine einwandfreie Strichfläche von größerer Bedeutung sei als im optischen Gebiet der Strahlung.

Die bei dieser ersten, nur für kleinere Gitter (1 bis 3 mm) berechneten Teilmaschine gewonnenen Erfahrungen haben wir bei einer neuen größeren Teilmaschine ausgenutzt[2]). Mit dieser Maschine lassen sich Gitter bis etwa 100 mm Strichbreite herstellen. Für die Konkavgittermethode mit streifendem Einfallswinkel (1 bis 10^0) genügt dies vollkommen, da bekanntlich[3]) das Optimum der Gitterbreite meistens weit kleiner ist. Mikrophotographien von Gittern, die auf der neuen Teilmaschine hergestellt sind, zeigen, daß diese ebenso regelmäßige Strichflächen haben wie die in unserer früheren Arbeit (l. c.) reproduzierten. Auch ergab die spektroskopische Prüfung der neuen Konkavgitter mit kurzwelliger optischer Strahlung bis 40 Å einwandfreie Liniendefinition, wie schon in der oben zitierten Mitteilung (l. c.) gezeigt wurde. Bis jetzt wurden nur Glasgitter geprüft, und zwar mit 288 bzw. 576 Linien/Millimeter; Krümmungsradius 1,8 m.

3. Die Messungen. Als Vergleichsspektrum haben wir entweder das Al-, Be- oder C-Funkenspektrum benutzt. Die letzteren haben bei 40,28, 75,925 und 100,25 Å einige starke, isolierte Linien, die zur Festlegung der Wellenlängenskale sehr geeignet sind (siehe Fig. 1 und 4). Die meisten Röntgenspektren zeigen die Sauerstofflinie bei 23,61 Å, welche ziemlich scharf ist und deswegen als Ausgangspunkt für die Messungen dienen kann. Auf einer Platte (von MgO) ist die Sauerstofflinie noch in der 14. Ordnung meßbar, wodurch ihre Wellenlänge gut bestimmt werden kann.

Zur Auswertung der Platten wurde neben den Röntgenlinien noch eine Anzahl der Linien des optischen Vergleichsspektrums ausgemessen. Aus

[1]) Siehe Manne Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, 2. Aufl., 1931, S. 407. — [2]) Die neue Gitterteilmaschine ist in geschicktester Weise vom Institutsmechaniker E. Tingvall gebaut. — [3]) J. E. Mack, J. R. Stehn und B. Edlén, Journ. Opt. Soc. Am. **22**, 245, 1932.

den bekannten Wellenlängen des letzteren wurden zuerst die Konstanten des dreigliedrigen Ausdrucks

$$\lambda = Ax + Bx^2 + Cx^3$$

ermittelt und eine Tabelle über zusammengehörige Werte von λ und x (für jedes Millimeter) aufgestellt. Dabei ist die Sauerstofflinie als Nullpunkt für die Abstände x gewählt worden. Mit Hilfe der Tabelle sind dann die Wellenlängen der Röntgenlinien interpoliert. Für die individuellen Platten wurde eine Korrektionskurve zu der Tabelle mit Hilfe der optischen Linien gezeichnet. Diese Korrektionen betragen im allgemeinen höchstens nur 0,2 Å.

Wohldefinierte Linien können in dieser Weise mit einer Genauigkeit von etwa 0,01 bis $\pm$ 0,005 Å bestimmt werden. Die meisten ultraweichen Röntgenlinien sind jedoch breit und haben auch oft eine unsymmetrische Intensitätsverteilung bzw. eine komplizierte Struktur. Um eine Vorstellung davon geben zu können, haben wir photometrische Registrierungen einer Anzahl der Linien reproduziert.

An den meisten Platten kommt die Kohlenstofflinie in mehreren Ordnungen vor, was als eine gute Kontrolle bei den Messungen dient. In solchen Fällen, wo die Kohlenstofflinie störend wirken konnte, war es nötig, das Rohr besonders zu reinigen. Die Verunreinigung von Kohlenstoff rührt hauptsächlich von der Verwendung des Kohlefunkens als Vergleichsspektrum her.

Im allgemeinen sind die Linien aus mehreren Ordnungen bestimmt, was eine sichere Kontrolle bietet und eine Schätzung der erzielten Meßgenauigkeit ermöglicht.

An den Spektrogrammen kommen mehrere gemeinsame Linien vor, deren Zugehörigkeit zu bestimmten Elementen noch nicht klargelegt ist. Auf einer Mehrzahl der Platten sind neben der Kohlenstofflinie auch die Sauerstoff- und die Stickstofflinie ausgemessen und berechnet. Von besonderem Interesse ist eine Festlegung der Wellenlänge der Sauerstofflinie. Da die optischen Vergleichslinien nur bis 40 Å heruntergehen, haben wir anfangs im Gebiet der kürzesten Wellen provisorisch mit den von Söderman[1]) gegebenen Wellenlängen der Sauerstofflinie $\lambda = 23{,}567$ Å gerechnet. Doch ist die Genauigkeit dieser Messung (mit Hilfe des Plangitters) nicht so groß wie bei den jetzigen Messungen; die Fehlergrenzen bei dem von Söderman gegebenen Wert dürften etwa $\pm$ 0,02 Å betragen. Ferner

[1]) M. Söderman, ZS. f. Phys. **52**, 795, 1929; Phil. Mag. **10**, 600, 1930.

ist dieser Wert an die Kristallskale angeschlossen: er wurde relativ zu den mit dem Kristall bestimmten Al-K-Linien gemessen. Da wir ja hier sonst mit den in der Zentimeterskale bestimmten optischen Wellenlängenwerten rechnen, war die Bestimmung der Sauerstofflinie durch Vergleichsmessungen in höheren Ordnungen erwünscht. Messungen in 3. bis 14. Ordnung auf 14 verschiedenen Platten haben die in Tabelle 1 zusammengestellten Ergebnisse geliefert. Als Mittelwert aus sämtlichen Ordnungen ergibt sich $\lambda = 23{,}615$ Å. Da aber die Linie in 9. Ordnung gerade auf eine Vergleichslinie fällt und auf der Platte T 86 sehr genau ausgemessen werden kann, scheint diese Bestimmung viel zuverlässiger zu sein als die übrigen. Wir glauben daher einen richtigeren Wert dadurch zu bekommen, daß wir einen Mittelwert von dem obigen Durchschnittswert (23,615) und diesem Einzelwert (23,604) nehmen, also für

$$O K\alpha: \quad \lambda = 23{,}610 \pm 0{,}005 \text{ Å}.$$

Dieser Wert liegt etwas höher als der auf die Kristallskale bezogene Wert ($23{,}57 \pm 0{,}02$), was ja bekanntlich immer bei Gittermessungen gefunden wird.

Für die Stickstofflinie, die auch auf mehreren Spektrogrammen ausgemessen wurde und zuweilen als Vergleichslinie dienen kann, wurden die in Tabelle 2 gegebenen Werte gefunden. Der Mittelwert des Intensitätsmaximums aus sämtlichen Einzelwerten ergibt sich für

$$N K\alpha: \quad \lambda = 31{,}57 \text{ Å}.$$

Es ist zu bemerken, daß die Stickstofflinie in ihrem Charakter den niedrigeren Elementen ähnelt, d. h. breit ist und gegen kurze Wellen schnell abfällt (vgl. Fig. 9a bei $2 \times 31{,}40$ Å).

Für die kurzwellige Kante wurden z. B. folgende Werte in verschiedenen Ordnungen gefunden:

31,40
31,32
31,40
31,35
31,36
Mittel: 31,37

Endlich geben wir eine Zusammenstellung (Tabelle 3) der Kohlenstoffwerte aus 16 Spektrogrammen, wo diese Linie bis zur 8. Ordnung vorkommt. Am besten definiert sind bei dieser verhältnismäßig breiten Linie (es gilt hier durchweg Kohlenstoff, der sich als Verunreinigung an der Antikathode niederschlägt) die kurzwellige Kante und zwei Maxima.

Tabelle 1. O $K\alpha$.

Platte	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIV
T 60 Rb Cl	70,70										
T 61 K Br	71,03										
T 70 P_2O_5	70,90	94,3									
T 74 Be	70,90	94,60									
T 75 Li_2SO_4	70,83		117,9								
T 77 Mg	70,81										
T 78 Li	70,84		118,14	141,8	165,7	188,52	212,4				
T 80 Na	70,64		118,04			188,72		236,3		283,26	
T 82 Li PO_3	70,65										
T 85 Al_2O_3	71,05	94,43									
T 86 Mg O	70,84	94,60	118,10	141,81	165,25	188,80	212,44	236,2	259,79	283,35	330,7
Mittel	70,835	94,483	118,05	141,81	165,4	188,68	212,44	236,2	259,79	283,31	330,7
	= 3 ×	= 4 ×	= 5 ×	= 6 ×	= 7 ×	= 8 ×	= 9 ×	= 10 ×	= 11 ×	= 12 ×	= 14 ×
	23,612	23,620	23,610	23,635	23,63	23,585	23,604	23,62	23,617	23,609	23,62

Tabelle 2. N $K\alpha$.

Platte	I	II	III	VI	V	VI	VII
T 69 S	31,56						
T 70 P_2O_5	31,62						
T 71 Si	31,51						
T 72 Al	31,58						
T 74 Be	31,65						
T 75 Li_2SO_4	31,55						
T 76 B N	31,62	63,24	94,8	125,93	157,20	188,57	221,64
T 77 Mg	31,47						
T 78 Li	31,42						
T 81 $Na_2B_4O_7$	31,8						
T 82 Li PO_3	31,6						
T 86 Mg O	31,69						
Mittel	31,59						
	= 1 ×	= 2 ×	= 3 ×	= 4 ×	= 5 ×	= 6 ×	= 7 ×
	31,59	31,62	31,6	31,48	31,44	31,43	31,66

Tabelle 3. C $K\alpha$.

Platte	Kante^{I}	Max^{I}	Kante^{II}	1. Max^{II}	2. Max^{II}	Kante^{III}	1. Max^{III}	2. Max^{III}	Kante^{IV}	1. Max^{IV}	2. Max^{IV}
T 60 Rb Cl	43,46	44,9	87,54	87,98	89,33		131,73	133,37		175,61	178,39
T 61 K Br	43,38	44,25	87,97			131,29		134,15	175,13	175,7	178,66
T 69 S	43,43	44,6		87,88	89,2	131,2	131,65	133,9			
T 70 P_2O_5	43,5	44,6									
T 71 Si	43,43	44,5	87,47					134,1	175,01	175,6	178,7
T 72 Al	43,57	44,4	87,50	88,00	89,4	131,31	131,86	134,2			
T 74 Be	43,52	44,6	87,7					133,9			
T 75 Li_2SO_4	43,46	44,4	87,54				131,76	133,9		175,5	177,9
T 76 BN	43,55	44,4									
T 77 Mg	43,07	44,7	87,16			131,09	131,80	133,90	174,84	175,73	178,5
T 78 Li	43,04		86,98			131,01			174,6		
T 80 Na	43,36		87,2						174,75		
T 81 $Na_2B_4O_7$	43,33	43,72	87,36	87,83	89,6	131,18			175,12	175,50	178,9
T 82 $LiPO_3$	43,16		87,05	87,69	89,23	130,94	131,63	134,09	174,58	175,38	178,7
T 85 Al_2O_3		44,5									
T 86 MgO	43,46		87,54								
Mittel	43,38	44,55	87,42	87,88	89,35	131,15	131,74	133,95	174,86	175,57	178,54
	= 1 ×	= 1 ×	= 2 ×	= 2 ×	= 2 ×	= 3 ×	= 3 ×	= 3 ×	= 4 ×	= 4 ×	= 4 ×
	43,38	44,55	43,71	43,94	44,68	43,72	43,91	44,65	43,72	43,89	44,64

Tabelle 3. C $K\alpha$. (Fortsetzung.)

Platte	Kante^{V}	1. Max^{V}	2. Max^{V}	Kante^{VI}	1. Max^{VI}	2. Max^{VI}	Kante^{VII}	1. Max^{VII}	2. Max^{VII}	Kante^{VIII}	1. Max^{VIII}	2. Max^{VIII}
T 60 Rb Cl		220,1	223,0		263,6	268,0						
T 61 K Br		219,89	223,2	262,27	263,6	267,8		307,4	311,9			
T 69 S												
T 70 P_2O_5												
T 71 Si	218,96	219,74	223,3		263,6	268,4						
T 72 Al	218,88	219,8	223,4	262,68	263,62	268,0		307,5	312,6			
T 74 Be												
T 75 Li_2SO_4 . . .		219,34	223,2									
T 76 BN												
T 77 Mg	218,92	219,33	223,1	262,6	263,82	267,7	305,5	307,7	312,7			
T 78 *Li*	218,4			262,3								
T 80 Na	218,64			262,65								
T 81 $Na_2B_4O_7$ . .	218,70	219,6				267,9	305,97	307,7	313,0		352,0	357,7
T 82 Li P O_3 . . .	218,45	219,55	223,4	262,54	263,6	268,0	306,2	307,6	312,6	350,0	351,8	357,7
T 85 Al_2O_3												
T 86 *MgO*												
Mittel	218,71	219,67	223,23	262,51	263,64	267,94	305,89	307,58	312,56	350,0	351,9	357,7
	= 5 ×	= 5 ×	= 5 ×	= 6 ×	= 6 ×	= 6 ×	= 7 ×	= 7 ×	= 7 ×	= 8 ×	= 8 ×	= 8 ×
	43,74	43,93	44,65	43,75	43,94	44,66	43,70	43,94	44,65	43,75	43,99	44,71

Bei der Mittelwertsbildung ist die 1. Ordnung nicht mitgerechnet, weil diese durchweg stark überexponiert war. Die Mittelwerte sind dann

	C K.
Kante	43,73
1. Max.	43,94
2. Max.	44,66

Es sei noch erwähnt, daß an mehreren Platten einige gemeinsame Absorptionslinien erscheinen. Wir kommen später auf diese zurück.

4. Ergebnisse. Im folgenden werden wir die Ergebnisse besprechen, welche bei einer ersten orientierenden Durchmusterung des ultraweichen Gebiets (25 bis 500 Å) herausgekommen sind. Wir haben dabei zunächst die drei altbekannten Röntgenreihen, die K-, L- und M-Reihe, jeweils bis zu ihrem Abschluß in Richtung der langen Wellen verfolgt. In betreff der M-Reihe wurde eine Zusammenstellung der Spektrogramme von 50 Sn bis 35 Br schon in der zitierten Mitteilung[1]) reproduziert. Die Lage des stärksten Linienkomplexes in der M-Reihe ist in dieser Reproduktion markiert. Für das zuletzt erwähnte Element (35 Br) liegt diese Gruppe bei etwa 193 Å. Über eine vollständige Ausmessung dieser Spektrogramme sowie eine Anzahl neuer, die der M-Reihe angehören, werden wir in einer folgenden Mitteilung berichten.

Da die Struktur der Röntgenspektren in diesem Gebiet sehr stark von der chemischen Bindung der betreffenden Atome bzw. von dem Kristallgitter, in welches die Atome eingebaut sind, abhängt, muß der orientierende Charakter dieser ersten Ausmessung hervorgehoben werden. Der weiteren Untersuchung soll eine Einzelanalyse der verschiedenen Elemente dienen. ,t dann kann auch eine nähere Analyse des Versuchsmaterials durchgeführt werden.

A. Die K-Reihe.

Die *K-Reihe* ist schon früher[1]) mit Hilfe von Plangittern bis 4 Be verfolgt. Eingehende Untersuchungen über die Struktur der Kohlelinie und ihre Abhängigkeit von der chemischen Bindung liegen von Glocker[2]), Renninger[3]) und Prins[4]) vor. Gleichzeitig mit den hier zu besprechenden Versuchen mittels der Konkavgittermethode sind von Morand und Hautot[5]) einige Untersuchungen über die Struktur der K-Linie von 6 C und 5 B nach derselben Methode veröffentlicht.

---

[1]) M. Södermann, l. c. — [2]) R. Glocker u. H. Kiessig, Naturwiss. **21**, 593, 1933. — [3]) M. Renninger, ZS. f. Phys. **78**, 510, 1933. — [4]) J. A. Prins, ebenda **81**, 507, 1933. — [5]) M. Morand u. A. Hautot, C. R. **195**, 1070, 1932; A. Hautot, C. R. **195**, 1383, 1932; **196**, 688, 1933; **196**, 1727, 1933; J. de phys. **4**, 236, 1933.

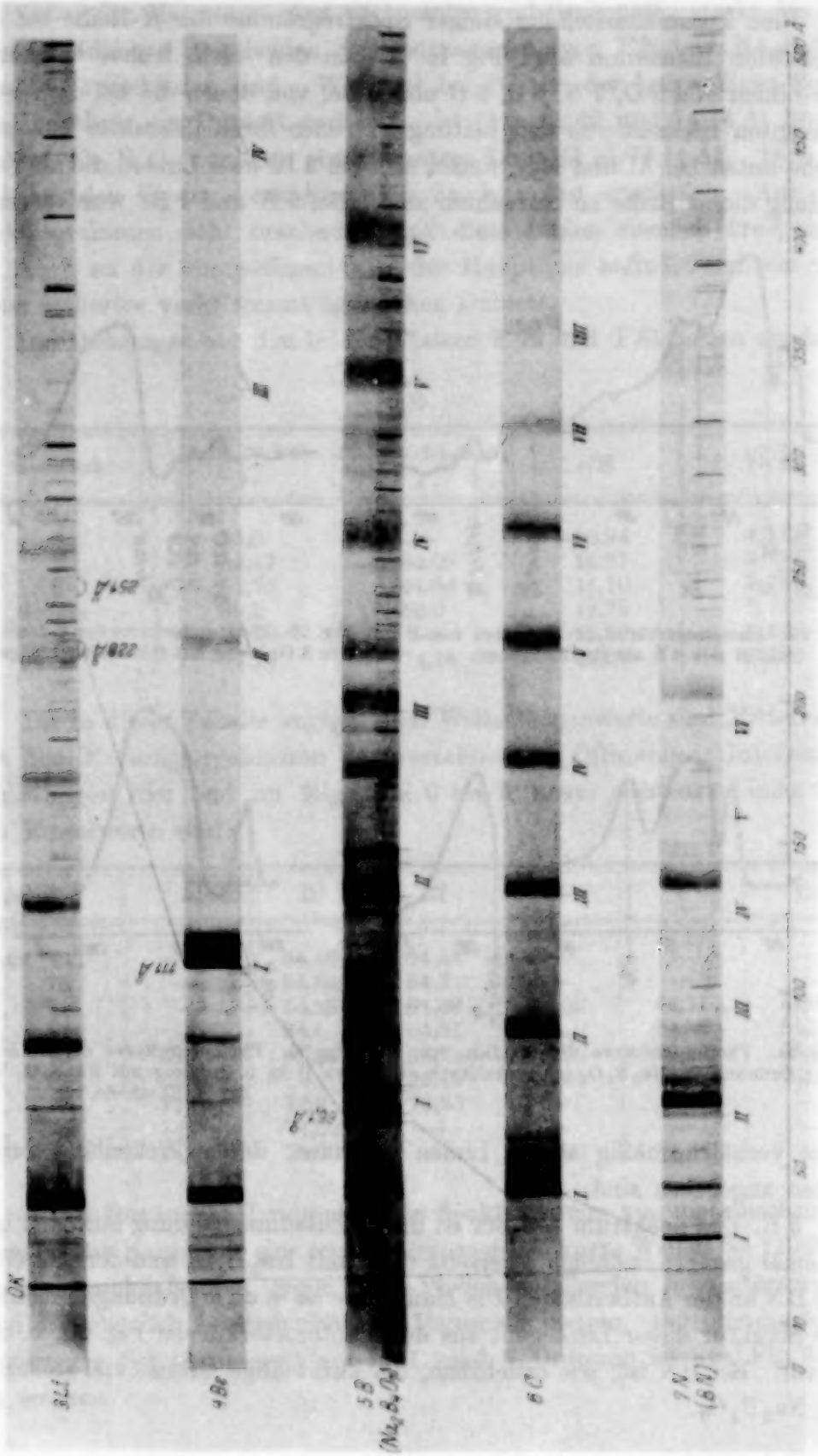


Fig. 1. Die K-Reihe der niedrigsten Elemente.

Eine Zusammenstellung einiger Spektrogramme der K-Reihe bei den leichtesten Elementen zeigt Fig. 1. Neben den schon früher bekannten $K\alpha$-Linien von 8 O, 7 N, 6 C, 5 B und 4 Be, von denen die bei dem letztgenannten Element von den Leitungslektronen ihren Charakter bekommt (siehe unten bei Al und Mg), finden sich bei 3 Li zwei Linien, die als Fortsetzung dieser Reihe zu betrachten sind. Bei 5 B und 4 Be wurden einige

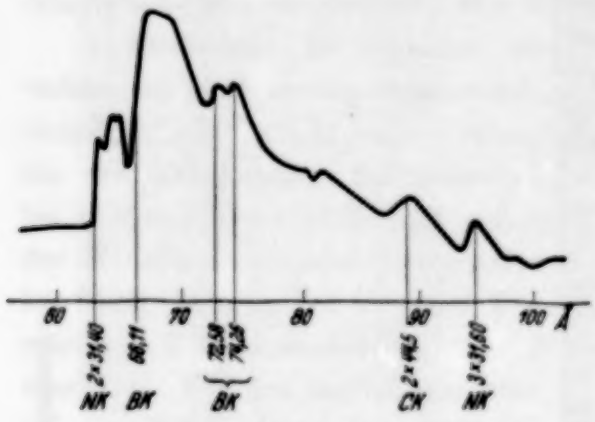


Fig. 2a. Photometerkurve der K-Linien von B und N mit B N als Strahlengeber.

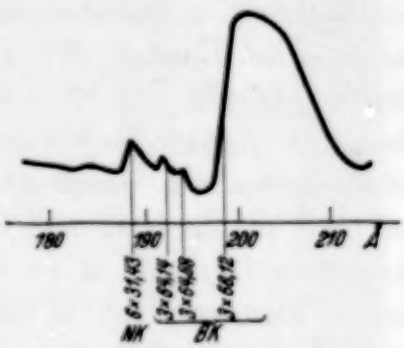


Fig. 2b. Photometerkurve der K-Linie von B in 3. Ordnung mit B N als Strahlengeber.

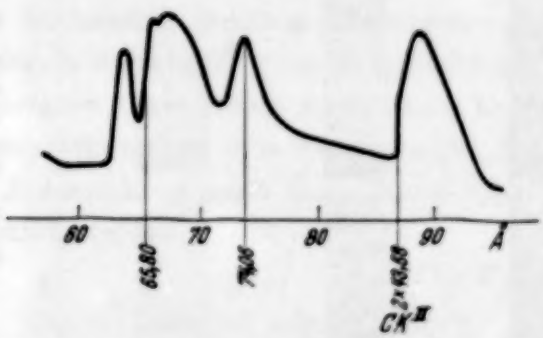


Fig. 2c. Photometerkurve der K-Linie von B in 1. Ordnung mit $Na_2B_4O_7$ an der Antikathode.

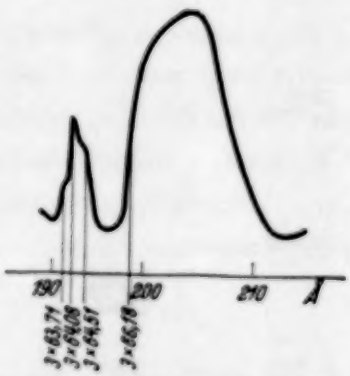


Fig. 2d. Photometerkurve der K-Linie von B in 3. Ordnung mit $Na_2B_4O_7$ an der Antikathode.

neue verhältnismäßig starke Linien gefunden, deren Wellenlängenwerte unten angegeben sind.

5 B. Das Spektrum von Bor ist in der Zusammenstellung auf der Fig. 1 zweimal gegeben, nämlich einerseits (5 B) mit $Na_2B_4O_7$ andererseits (7 N) mit B N an der Antikathode. Die Hauptlinie ist in acht Ordnungen meßbar. Die Struktur dieser Linie geht aus den Photometerkurven Fig. 2a, b, c, d hervor. Bei B N ist, wie ersichtlich, die kurzwellige Grenze viel steiler als bei $Na_2B_4O_7$.

Außer der Hauptlinie sind noch einige verhältnismäßig starke Linien gefunden, die auf den beiden Spektrogrammen (von BN und $Na_2B_4O_7$) zum Teil verschieden sind. Während bei BN an der langwelligen Seite der Hauptlinie ein Dublett vorhanden ist ($\lambda = 72{,}40$ und $74{,}14$ Å) findet sich bei $Na_2B_4O_7$ nur eine etwas breitere Linie ($\lambda = 74{,}14$ Å). Dies ist auch aus den Photometerkurven (Fig. 2a, b, c) gut ersichtlich. Aus den Spektrogrammen sieht man auch, daß diese Linien ziemlich breit sind.

Auch an der kurzwelligen Seite der Hauptlinie befindet sich ein von dieser isoliertes verhältnismäßig starkes Dublett.

Die Messungen auf den beiden Platten T 76 und T 81 haben ergeben:

5 B.

Intensität	Platte 76 BN λ	Platte 81 $Na_2B_4O_7$ λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
0	53,8	—	16,94	4,115
2	64,17	64,09	14,21	3,770
2	64,76	64,54	14,10	3,755
Grenze	66,2	66,0	13,79	3,713
4	72,40	—	12,59	3,548
4	74,14	74,14	12,29	3,506

Die in dieser Tabelle angegebenen Wellenlängenwerte sind Mittelwerte aus den Messungsergebnissen der verschiedenen Ordnungen; Intensitätsschätzungen hier und im folgenden 0 bis 5, kaum sichtbare Linien 00; die Einzelwerte sind:

Ordnung	I	II	III	IV	V	VI
Platte 76 . .	—	64,19	64,14	—	—	—
„ 76 . .	—	64,84	64,71	—	—	—
„ 81 . .	—	64,12	64,08	64,08	64,11	64,07
„ 81 . .	—	64,6	64,51	—	64,52	64,55
„ 76 . .	66,11	66,09	66,12	66,35	66,32	66,38
„ 81 . .	65,80	—	66,18	65,61	66,22	66,22
„ 76 . .	72,58	72,3	72,33	—	—	—
„ 76 . .	74,26	74,02	—	—	—	—
„ 81 . .	74,06	74,05	—	74,20	74,24	—

4 Be. Das in Fig. 1 reproduzierte Spektrogramm von metallischem Be zeigt für die Hauptlinie eine scharfe Grenze gegen kurze Wellen bei 110,95 Å. In dem anschließenden, gegen lange Wellen abfallenden Intensitätsverlauf sind drei ziemlich deutlich sichtbare Maxima gemessen. Der photometrisch registrierte Schwärzungsverlauf in 1. und 2. Ordnung ist aus Fig. 3a, b zu ersehen.

Neben der Hauptlinie sind einige verhältnismäßig starke Linien, die auch in Fig. 1 gut zu sehen sind, gemessen.

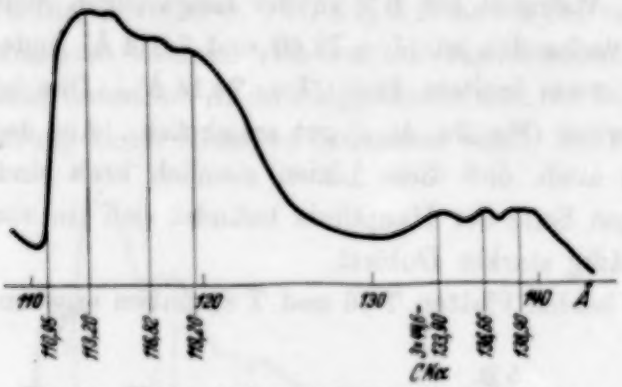


Fig. 3a. Photometerkurve von Be K in 1. Ordnung.

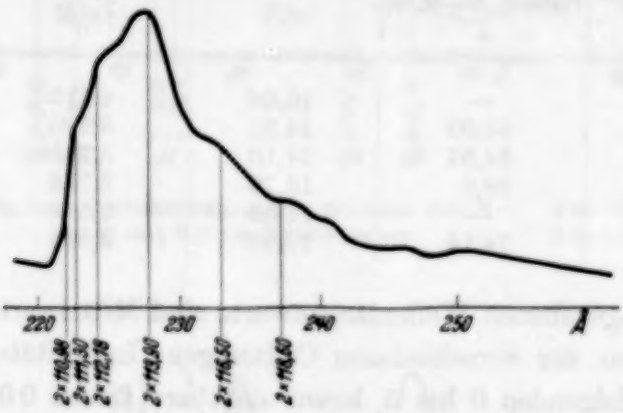


Fig. 3b. Photometerkurve von Be K in 2. Ordnung.

3 Li. Die Li-Platte wurde mit metallischem Lithium auf der Antikathode aufgenommen. Allerdings ist zu bemerken, daß die Sauerstofflinie als Fremdlinie ziemlich stark hervortritt, was wohl daher rührt, daß das Lithium zum Teil oxydiert worden ist. Die zwei Linien haben ihre Maxima bei 228,1 und 251 Å, die letztere Linie ist gegen kürzere Wellenlängen bei 245 Å ziemlich scharf begrenzt.

Die hier gefundenen Wellenlängen entsprechen bzw. 54,09, 50,5 und

4 Be.

Intensität	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
0	80,0	11,39	3,375
1	83,6	10,90	3,302
2	105,2	8,662	2,943
1	108,6	8,391	2,897
Grenze	110,95	8,213	2,866
Maximum 1 . .	113,2	8,05	2,84
Maximum 2 . .	116,8	7,80	2,79
Maximum 3 . .	119,2	7,64	2,77
2	136,7	6,67	2,58
2	138,9	6,56	2,56

3 Li.

	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
Maximum	228,1	3,995	1,999
Grenze	245	3,719	1,928
Maximum	251	3,631	1,906

49,2 Volt. *Skinner*[1]) hat mit der Methode der kritischen Potentiale zwei gut ausgeprägte Potentialsprünge gefunden, die er der K-Strahlung von Li zuordnet; seine Potentialwerte sind 53,7 und 60,1 Volt. Weitere Untersuchungen zur Aufklärung dieser Frage sind im Gange.

B. Die L-Reihe.

Die L-Reihe ist früher mit dem Kristallgitter bis 23 Vanadium verfolgt. Nach der Plangittermethode wurde diese Reihe dann von mehreren Forschern im Gebiet 30 Zn bis 20 Ca untersucht und zwar sind hier die beiden Linien $L\alpha$ und $Ll\eta$ gemessen. Bei den Elementen 29 Cu, 28 Ni und 26 Fe gelang es, die Linie $Ll\eta$ in ihre beiden Komponenten Ll und $L\eta$ zu zerlegen. Ferner wurde im Gebiet 30 Zn—24 Cr die $L\beta_1$-Linie und für die Elemente 30 Zn und 29 Cu noch die $L\beta_{34}$-Linie gefunden. Für 16 S wurde eine vereinzelte Linie bei $\lambda = 83{,}75$ Å, die dieser Reihe angehört, von Prins und Takens[2]) gemessen.

In der vorliegenden Untersuchung ist diese Reihe im Gebiet 19 K bis 11 Na weiter verfolgt, d. h. bis zum Abschluß der Reihe. Für die ersten drei Elemente gelang es dabei, das $Ll\eta$-Dublett, welches für 19 K und 17 Cl zugleich die stärkste Linie ist, in seine beiden Komponenten zu zerlegen. Überhaupt gehören diese Dublette zu den schärfsten Linien im ultraweichen Gebiet, wo die Linien sonst im allgemeinen ziemlich breit sind. Es sei hier erwähnt, daß die chemisch analogen Elemente 37 Rb und 35 Br in der M-Reihe (l. c.) ähnliche scharfe Dublette (eigentlich Triplette) aufweisen.

Eine Zusammenstellung einer Anzahl Spektrogramme der L-Reihe im Gebiete 19 K bis 11 Na ist in Fig. 4 reproduziert. Die allmähliche Verschiebung der Hauptlinie ist durch Verbindungsstriche angedeutet. In den einzelnen Spektrogrammen sind die verschiedenen Ordnungen der Hauptlinie markiert, bei 19 K z. B. die sechs ersten Ordnungen. Für die einzelnen Elemente lieferte diese erste orientierende Untersuchung folgende Ergebnisse:

19 K. Kalium wurde mit KBr auf der Antikathode aufgenommen. Das Dublett $Ll\eta$ ist in sechs Ordnungen gut meßbar, in erster Ordnung allerdings nicht in seine Komponenten aufgelöst. Die Messungen ergaben

Ordnung	I	II	III	IV	V	VI
$L\eta$	47,74	95,01	141,73	188,96	236,06	283,24
Ll		96,03	143,11	191,04	238,73	286,40

[1]) H. W. B. Skinner, Proc. Roy. Soc. London (A**135**, 84, 1932. — [2]) J. A. Prins und A. J. Takens, ZS. f. Phys. **77**, 795, 1932.

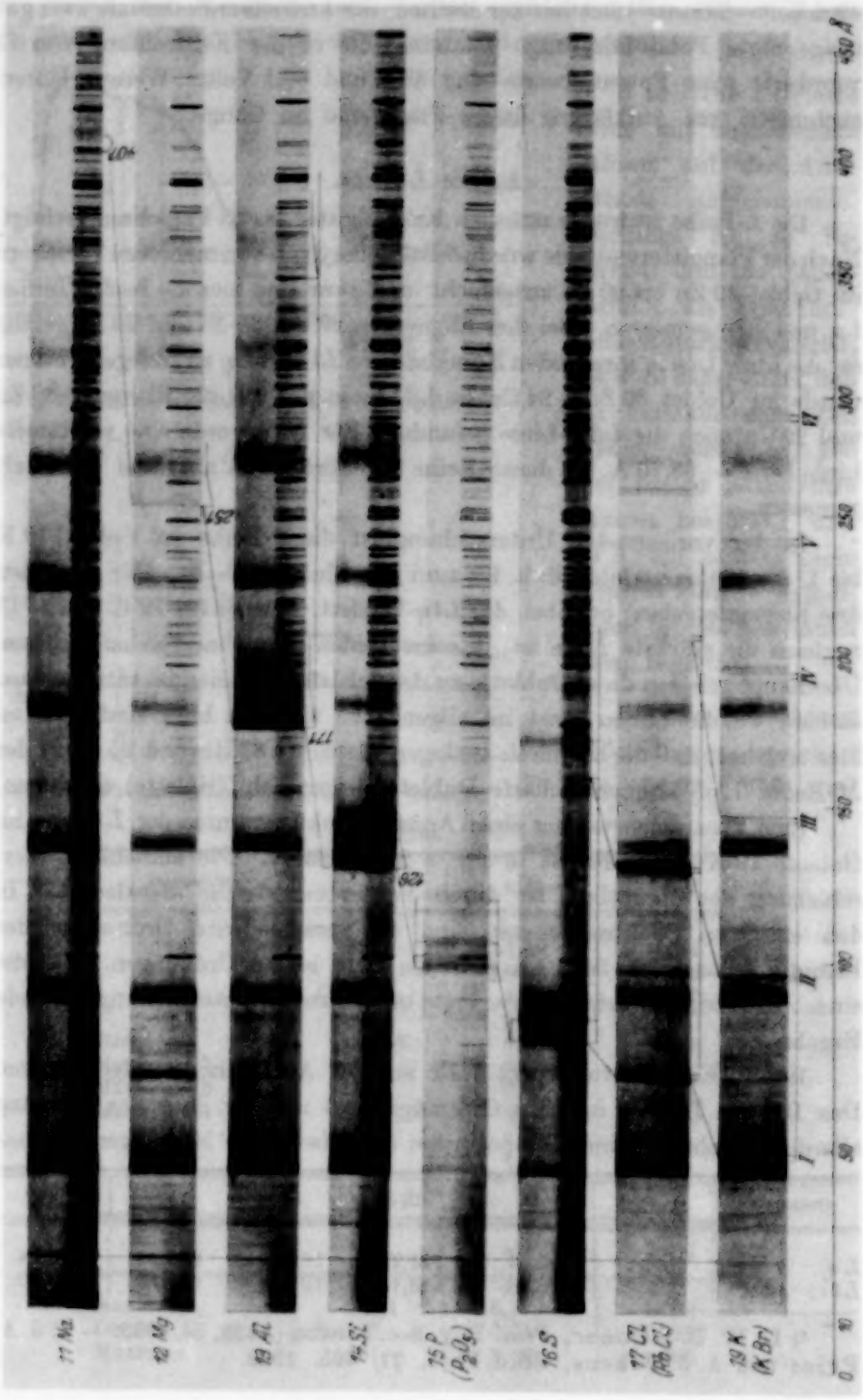


Fig. 4. Letzter Teil und Abschluß der *L*-Reihe.

Neben diesen Linien wurden noch zwei andere Linien gemessen, die wahrscheinlich zu K gehören. Die Wellenlängenwerte dieser Linien nebst den Mittelwerten für $L\eta$ und Ll sind

19 K

Linie	Intensität	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
$L\eta$	5	47,23	19,294	4,392
Ll	5	47,73	19,092	4,369
—	0	104,4	8,729	2,954
—	00	154,7	5,891	2,427

Die Duplizität der $L\eta l$-Linie kommt von dem Doppelniveau $L_{II}L_{III}$. Die Energiedifferenz dieser Niveaus läßt sich auch aus dem $K\alpha_1\alpha_2$-Dublett berechnen. Mit der von Bäcklin[1]) gemessenen Wellenlängendifferenz ($\Delta\lambda = 3{,}21$ X-E.) ergibt sich

$$\Delta\nu/R = 0{,}210,$$

während die obigen Messungen von $L\eta l$ den Wert:

$$\Delta\nu/R = 0{,}202$$

liefern. Diese gute Übereinstimmung dürfte die Identifizierung außer Zweifel stellen. Hieraus läßt sich dann das M_I-Niveau bestimmen. Mit $L_{II} = 21{,}7$, $L_{III} = 21{,}5$ ergibt sich $M_I = 2{,}4$ als Wert von ν/R.

Die $L\alpha$-Linie ist, wie schon oben erwähnt, von mehreren Forschern bei dem nächsthöheren Element, 20 Ca, gefunden und gemessen. Da die Elektronenbesetzung der Ca- bzw. K-Atome folgende ist:

	K	L_I	$L_{II, III}$	M_I	$M_{II, III}$	$M_{IV, V}$	N_I
20 Ca	2	2	6	2	6	—	2
19 K	2	2	6	2	6	—	1

sollte man eine α-Linie, welche dem Übergang von $M_{IV, V}$ nach $L_{II, III}$ entspricht, hier eigentlich nicht erwarten. Eine Extrapolation der $L\alpha$-Linie führt für 19 K zu einer Wellenlänge von etwa 42,4 Å. An dieser Stelle war auf der Platte keine Linie zu finden. (Eine auf dem Spektrogramm von KBr gut meßbare Linie, bei 40,94, kommt auch auf mehreren Aufnahmen anderer Stoffe vor.)

17 Cl. Die Cl-Linien sind auf einem Spektrogramm von RbCl ausgemessen. Neben dem starken und wohldefinierten Dublett $L\eta l$, das in vier Ordnungen gut meßbar ist, zeigt die Platte einige ziemlich schwache

[1]) E. Bäcklin, ZS. f. Phys. **33**, 547, 1925.

Linien, von denen fünf hier aufgenommen sind. Ihre Zugehörigkeit zum Cl-Spektrum ist jedoch nicht sichergestellt. Für die $L\eta l$-Linien ergaben die verschiedenen Ordnungen folgende Werte:

Ordnung	I	II	III	VI
$L\eta$	67,50	67,22	67,34	67,26
Ll	68,12	67,74	67,87	67,85

Als wahrscheinlichste Werte wurden die in der untenstehenden Tabelle der gesamten Linien angenommen. Die Wellenlängendifferenz bei $L\eta l$, $\Delta\lambda = 0{,}57$ entspricht $\Delta\nu/R = 0{,}113$, was gut mit dem aus der Wellenlängendifferenz für $K\alpha_1\alpha_2$ berechneten Wert $\Delta\nu/R$ 0,122 übereinstimmt.

17 Cl.

Linie	Intensität	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
—	00	62,0	14,70	3,83
$L\eta$	5	67,33	13,534	3,679
Ll	5	67,90	13,421	3,663
—	0	118,4	7,69	2,77
—	0	139,7	6,52	2,55
—	00	182,3	5,00	2,24

Für das früher unbekannte M_{I}-Niveau berechnet sich mit Hilfe der Linien $L\eta$ und Ll unter Annahme von $L_{\text{II}} = 14{,}9$, $L_{\text{III}} = 14{,}8$ der Wert $M_{\text{I}} = 1{,}4$ für ν/R.

16 S. Schwefel wurde teils als Element, teils als Lithiumsulfat untersucht. Es zeigte sich dabei, daß bei der letzterwähnten Verbindung das

Fig. 5. Spektrogramm von Li_2SO_4.

charakteristische scharfe $L\eta l$-Dublett erhalten wird, während im ersteren Falle dies Dublett nicht vorkommt. Das mit S an der Antikathode registrierte Spektrum ist in der Zusammenstellung Fig. 4 reproduziert, die mit Li_2SO_4 in Fig. 5. Das $L\eta l$-Dublett ist (in Fig. 5) am besten in der zweiten Ordnung zu sehen. Die beiderseits von diesem Dublett gelegenen breiteren, sehr starken Linien kommen auch beim Spektrogramm von S in Fig. 4 vor, haben aber dort, wie ersichtlich, ein ganz anderes Intensitätsverhältnis.

Für die $L\eta l$-Dublette wurden die folgenden Wellenlängen gefunden:

Ordnung	I	II	Mittel
$L\eta$	79,27	79,30	79,29
Ll	80,05	79,92	79,98

woraus sich die Frequenzdifferenz $\Delta\nu/R = 0{,}100$ berechnen läßt. Andererseits geben die Messungen in der K-Reihe für das Dublett $K\alpha_1\alpha_2$ den Wert 0,09.

In die folgende Zusammenstellung der ausgemessenen Linien sind auch einige schwache Linien aufgenommen, von denen noch nicht mit Sicherheit gesagt werden kann, daß sie zum Schwefel gehören.

16 S.

Linie	Intensität	Platte		ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
		T 69 (S)	T 75 (Li_2SO_4)		
—	0	(55,2)			
—	0	(56,1)	55,91	16,30	4,037
—	5	—	76,75	11,873	3,445
—	3	77,41	—	11,772	3,431
$L\eta$	2	[0 79,51]	79,29	11,493	3,390
Ll	3		79,98	11,393	3,375
—	0	—	81,0	—	—
—	5	83,4	83,5	10,923	3,305
—	3	2 × 83,32	2 × 83,35	—	—
—	0	3 × 83,5	—	—	—

Bekanntlich zeigen die Linien der K-Reihe ebenso wie die K-Absorption bei Schwefel eine starke Abhängigkeit von der chemischen Bindung, wie dies auch bei den anderen leichten Elementen der Fall ist. Für die Festlegung der M_I-Niveaus mit Hilfe der Messungen an dem $L\eta l$-Dublett (dem Übergang $L_{II,\,III}$-M_I entsprechend) ist daran zu erinnern, daß die $L_{II,\,III}$-Niveaus aus den angegebenen Gründen nicht eindeutig bestimmt sind. Benutzt man zu ihrer Berechnung die K-Grenze und die $K\alpha_1\alpha_2$-Linien, so stößt man auf die Schwierigkeit, daß sowohl die Grenze als auch die Wellenlänge der Linien bei Schwefel in verschiedenen Verbindungen Unterschiede zeigen. Da das $L\eta l$-Dublett hier nur bei dem Sulfat auftritt, müßte man wohl die für die Sulfate gefundenen Werte aus der K-Reihe zur Berechnung von $L_{II,\,III}$ heranziehen. Diese liefern

$$L_{II} = 12{,}72, \quad L_{III} = 12{,}63, \quad \text{wonach } M_I = 1{,}23.$$

Eine nähere Untersuchung dieser Frage ist erst dann möglich, wenn weiteres experimentelles Material gesammelt ist. Ähnliche Verhältnisse liegen übrigens bei mehreren der anderen hier behandelten Elemente vor.

15 P. Der Phosphor wurde als P_2O_5 untersucht und gab dabei das in Fig. 4 reproduzierte Spektrogramm. Es weist eine Gruppe von fünf

Linien und daneben eine schwache Linie auf, deren Zugehörigkeit zu P nicht sichergestellt ist. Die kürzestwellige Linie der erwähnten Gruppe, welche zugleich die Linie der größten Intensität ist, zeigt gegen kürzere Wellen eine ziemlich ausgesprochene Grenze, wonach zwei Maxima folgen, von denen das längerwellige am stärksten ist. Diese Linienstruktur ähnelt der der normalen Kohlenlinie in der K-Reihe und bildet hier einen Übergang zu den ausgebreiteten Linienstrukturen mit scharfer kurzwelliger Grenze, die man bei den Elementen 13 Al und 12 Mg und gewissermaßen auch bei 14 Si findet. Auf die Deutung dieser Linien kommen wir später zurück.

15 P.

Intensität	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$
1	91,15	9,975	3,158
(Grenze)	95,64	9,528	3,087
2 (Max I)	96,3	9,463	3,076
4 (Max II)	97,9	9,308	3,051
1	100,89	9,032	3,005
3	104,5	8,720	2,953
2	113,1	8,057	2,838
2	118,15	7,713	2,777

14 Si, 13 Al, 12 Mg. Die Spektrogramme dieser drei Elemente zeigen typische, sehr ausgedehnte Linien mit scharfer Begrenzung an der kurzwelligen Seite, also von ganz derselben Art, wie man sie in der K-Reihe bei 4 Be (und gewissermaßen bei 5 B) findet. Eine Deutung dieser Linien wurde von uns in einem Briefe an Nature (16. Oktober 1933) angedeutet. Gleichzeitig wurde im Oktoberheft von Physical Review eine entsprechende Deutung für die Al-Linie von Osgood im Anschluß an eine ältere Aufnahme vorgeschlagen. Im selben Hefte teilten noch O'Bryan und Skinner in einer vorläufigen Note einige Ergebnisse von Untersuchungen über diese Elemente mit, wo dieselbe Hypothese durch spektroskopische Aufnahmen gestützt wurde.

Für 13 Al war die L_{III}-Absorptionskante unter Verwendung eines kurzwelligen Funkenspektrums von V.-H. Sanner[1]) bestimmt worden, mit dem Ergebnis L_{III}: $\lambda = 170{,}5$ Å.

Andererseits lieferten unsere Messungen für die kurzwellige Kante der Emissionslinie den Wellenlängenwert 170,47. Da die Absorptionsgrenze in diesem Falle durch das niedrigste unbesetzte Niveau der Leitungselektronen bestimmt ist und die betreffende Emissionslinie sich gerade bis zu dieser Grenze ausdehnt, muß man annehmen, daß sie das Energiegebiet der normal belegten Niveaus der freien Leitungselektronen des Kristallgitters umfaßt. Daß die Energiebreite der Linien mit dieser Annahme in

[1]) Siehe M. Siegbahn, Proc. Phys. Soc. London **45**, 1933.

Übereinstimmung steht, zeigen unsere Messungen ebenso wie diejenigen von O'Bryan und Skinner.

Einen weiteren experimentellen Beleg für diese Annahme bildet die Aufnahme der Al-Linie bei Verwendung des nicht-leitenden Al_2O_3 statt metallischen Aluminiums als Strahlengeber. Die Fig. 6 gibt die photometrische Registrierung der Emissionslinie in den zwei Fällen wieder. Bei Al_2O_3 ist die scharfe Grenze ganz verschwunden und man findet hier eine gegen längere Wellen verschobene Linie mit zwei ausgeprägten Maxima bei 184,0 und 195,6 Å. (Das dritte, kleinere Maximum bei 212,4 ist die Sauerstofflinie in 9. Ordnung.)

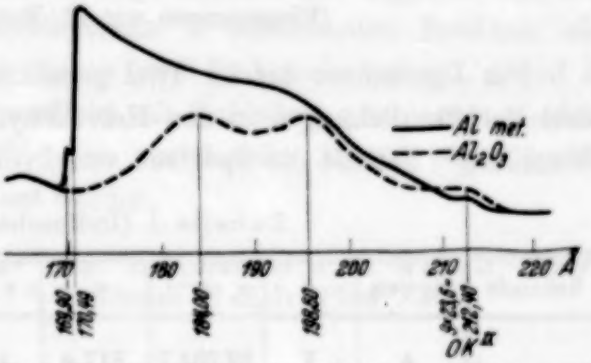


Fig. 6. Photometerkurven der L-Linie von Aluminium mit Al met. bzw. Al_2O_3 als Strahlengeber. Im letzten Falle ist noch die Sauerstofflinie in 9. Ordnung gut zu sehen.

Daß man in der K-Reihe von Al, wie zu erwarten war, ganz analoge Verhältnisse findet, wurde von Siegbahn und H. Karlsson[1]) gezeigt.

In der nachfolgenden Tabelle geben wir die kurzwelligen Grenzen (Gr) der Emissionslinien sowie eine rohe Schätzung der Abgrenzung (Ab) der Linien gegen lange Wellen. Bei Al erschien auch schwach, aber sehr deutlich die L_{II}-Grenze dicht vor der L_{III}-Grenze.

	λ	ν/R	$\sqrt{\nu/R}$	Etwaige Ausdehnung der Linien in Volt
14 Si: L_{III}-Gr	125,5	7,261	2,695	15
Ab	148	6,16	2,48	
13 Al: L_{II}-Gr	169,90	5,364	2,316	
L_{III}-Gr	170,47	5,346	2,312	13,5
Ab	203	4,39	2,10	
12 Mg: L_{III}-Gr	250,20	3,642	1,91	

Neben diesen stark hervortretenden Linien haben wir auf den Platten auch einige sehr schwache Linien ausgemessen, deren Ursprung aber noch unsicher ist.

In einer folgenden Mitteilung werden wir von den Ergebnissen innerhalb der M- und N-Reihen berichten. Die Aufnahmen sind zum größten Teil ausgemessen und berechnet. Eine Reproduktion von Spektrogrammen der M-Reihe bei den letzten Elementen, wo diese Reihe zu erwarten ist, wurde schon in dem oben erwähnten Vortrag gezeigt[2]).

[1]) Manne Siegbahn u. H. Karlsson, Nature (im Druck). — [2]) M. Siegbahn, l. c.

Bemerkung zur Arbeit von A. Petrikaln u. J. Hochberg: Die Molekularspektra einiger Indium- und Gallium-Halogenide.

Von **E. Miescher** und **M. Wehrli** in Basel.

(Eingegangen am 15. November 1933.)

Das Erscheinen der im Titel genannten Arbeit[1]) veranlaßt uns, auf drei Veröffentlichungen in den Helv. Phys. Acta hinzuweisen. Die erste Mitteilung[2]) enthält die Spektren von InCl, InBr, GaCl und GaBr. Von

Tabelle 1 (Indiumhalogenide).

Substanz	System	a	ν_e cm^{-1}	ω_e''	$x''\omega_e''$	ω_e'	$x'\omega_e'$	$\omega_e''^2 \cdot Z_1 \cdot Z_2$
$In Cl_{35}$	A	V	27764,7	317,4	1,1	340,3	2,0	$8{,}3 \cdot 10^7$
	B	V	28560,2	317,4	1,1	339,4	2,1	
	C	R	37484,4	315,5	0,85	179,3	13,9	
$In Br_{81}$	A	V	26596,0	221,0	0,59	227,4	1,58	$8{,}5 \cdot 10^7$
	B	V	27382,7	220,9	0,7	218,0	1,6	
	C	—	35200	Fluktuationsspektrum				
In J	A	V	24401,6	177,1	0,4	158,5	1,7	$8{,}1 \cdot 10^7$
	B	V	25050	Analyse unvollständig				
	C	—	31500	Lage des Maximums eines Kontinuums				

Tabelle 2 (Galliumhalogenide).

Salz	System	a	ν_e cm^{-1}	ω_e''	$x''\omega_e''$	ω_e'	$x'\omega_e'$	$\omega_e''^2 \cdot Z_1 \cdot Z_2$
$Ga_{69} Cl_{35}$	A	V	29524,1	365,5	1,2	395,8	2,5	$7{,}0 \cdot 10^7$
	B	V	29855,0	364,3	0,9	395,1	2,5	
	C	R	40261	365,7	1.2	120	—	
$Ga_{69} Br_{81}$	A	V	28161,8	262,8	0,7	272,2	2,5	$7{,}6 \cdot 10^7$
	B	V	28534,0	263,3	0,75	271,6	2,5	
	C	—	37600	Fluktuationsspektrum				
$Ga_{69} J$	A	V	25571,0	216,2	0,5	193,2	2,4	$7{,}6 \cdot 10^7$
	B	V	25890	Analyse unvollständig				
	C	—	33000	Maximum eines Kontinuums				

a = Abschattierung der Banden.
ν_e = Elektronentermdifferenz.
ω_e', ω_e'' = Kernschwingungszahl des oberen bzw. unteren Zustandes.
$x'\omega_e', x''\omega_e''$ = Entsprechende Anharmonizitätsfaktoren.
Z_1, Z_2 = Ordnungszahlen der Atome.

[1]) A. Petrikaln u. J. Hochberg, ZS. f. Phys. **86**, 214, 1933. — [2]) E. Miescher u. M. Wehrli, Helv. Phys. Acta **6**, 256, 1933.

einem Bandensystem des InCl ist die vollständige Analyse angeführt. Die beiden anderen Mitteilungen[1]) geben die Resultate einer weitgehenden Analyse unter Einbeziehung von In J und Ga J. Wir bringen sie in Tabelle 1 und 2 hier zum Abdruck. Wie ersichtlich, haben wir aus unseren Aufnahmen mit großer Dispersion (3 m-Gitter) teilweise wesentlich andere Ergebnisse erhalten als Petrikaln und Hochberg; insbesondere ergaben sich die von diesen Autoren als Singulettsysteme B bezeichneten Spektren als Überlagerung von zwei Bandensystemen (zwei Elektronensprünge, *A* und *B* in Tabelle), wie aus dem Isotopeneffekt mit Sicherheit geschlossen werden konnte. Unsere schon abgeschlossene ausführliche Arbeit[2]) wird durch eine eingehende Diskussion ergänzt werden.

[1]) M. Wehrli u. E. Miescher bzw. E. Miescher u. M. Wehrli, Helv. Phys. Acta **6**, 457, 458, 1933. — [2]) Erscheint in Helv. Phys. Acta.

Antwort auf die Bemerkung von E. Miescher und M. Wehrli zur Arbeit: Die Molekularspektra einiger Indium- und Galliumhalogenide.

Von **A. Petrikaln** und **J. Hochberg** in Riga.

(Eingegangen am 2. Dezember 1933.)

1. Daß wir von den kurzen Mitteilungen in der Helv. Phys. Acta nicht unterrichtet waren, liegt an der ziemlich entlegenen Stelle der Veröffentlichungen, über die nur am 15. Oktober 1933 referiert ist.

2. Was die Deutung der langwelligen Systeme anbetrifft, so waren auch wir anfangs der Meinung, es handele sich hier um zwei Systeme; jedoch schien es uns bei genauerem Vergleichen, daß unsere jetzige Auffassung vorzuziehen sei. Da noch keine ausführlichen Resultate der Messungen von Miescher und Wehrli vorliegen, können wir zu dieser Frage zur Zeit nicht Stellung nehmen.

Über das Bandenspektrum des Magnesiumhydrids.

Von **Arnold Guntsch** in Stockholm.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 18. November 1933.)

In § 1 wird eine neu gefundene Interkombinationsbande des neutralen Magnesiumhydrids besprochen. Die mit Hilfe dieser Bande genauer berechneten Rotationskonstanten des höheren $^2\Pi$-Zustandes werden angegeben. In § 2 werden die mit Anwendung von zwölf neu analysierten Banden des ionisierten Magnesiumhydrids berechneten Termwerte, sowie auch die Rotationskonstanten und Dissoziationswerte gegeben. In § 3 wird die Abhängigkeit des Spinentkoppelungsfaktors mit der Rotation besprochen.

§ 1. Nähere Kenntnisse über das Bandenspektrum des Magnesiumhydrids sind durch Arbeiten von Pearse[1]) und von Watson und Rudnick[2]) erhalten worden. Der erstere behandelt dabei teils ein Bandenspektrum, welches dem ionisierten Magnesiumhydrid zugeschrieben wird, und teils auch eine im Ultraviolett bei λ 2430 gelegene Bande. Diese Bande, die gewisse interessante Eigentümlichkeiten aufweist, wird einem $^2\Pi - {}^2\Sigma$-Übergang zugesprochen. Der Anfangszustand dieser Bande wird hier mit $^2\Pi^*$ bezeichnet, um diesen Zustand von einem niedrigeren $^2\Pi$-Zustand unterscheiden zu können. Dieser Zustand ist der Anfangszustand des im Grün gelegenen, von Watson und Rudnick untersuchten $^2\Pi - {}^2\Sigma$-Überganges. Die beiden Systeme haben dabei denselben Endzustand $^2\Sigma$. In Fig. 1 sind die Elektronenniveaus und die den Zuständen entsprechenden, nach der von Rydberg[3]) angegebenen Formel konstruierten Potentialkurven eingezeichnet.

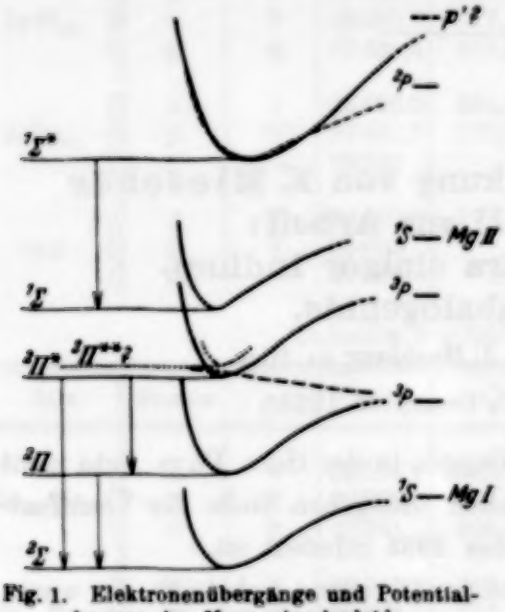


Fig. 1. Elektronenübergänge und Potentialkurven des Magnesiumhydrids.

Aus der Fig. 1 ist zu ersehen, daß die Verhältnisse bei dem Magnesiumhydrid denjenigen bei z. B. dem Aluminiumhydrid entsprechen. Es wäre

[1]) R. W. B. Pearse, Proc. Roy. Soc. London (A) **125**, 157, 1929; **122**, 442, 1929. — [2]) W. W. Watson u. P. Rudnick, Phys. Rev. **29**, 413, 1927. — [3]) R. Rydberg, ZS. f. Phys. **73**, 376, 1932.

deshalb zu erwarten, daß auch hier eine Interkombinationsbande $^2\Pi^* - {}^2\Pi$ vorhanden sei, welche etwa bei λ 4550 liegen müßte.

Bei vorbereitenden Aufnahmen mit einem Magnesiumbogen traten auch bei λ 4550 Bandenlinien auf, die eine recht gute Intensität hatten. Die Lage dieser Bandenlinien stimmte gut mit der Annahme überein, daß diese Linien der Interkombinationsbande angehörende Linien seien. Die Bande wurde deshalb in der ersten Ordnung des Konkavgitters des hiesigen Instituts photographiert (Dispersion 1,95 Å/mm). Als Lichtquelle diente ein Vakuumbogen mit Magnesium als positive Elektrode und Kohle als negative Elektrode. Der Bogen wurde mit 440 Volt Gleichstrom betrieben; die Stromstärke war etwa 2,5 Amp. Der Wasserstoffdruck betrug 30 mm Hg, wobei der Bogen sehr ruhig brannte. Die Aufnahme dauerte 9 Stunden, nach welcher Zeit die Bandenlinien mit guter Intensität hervortraten.

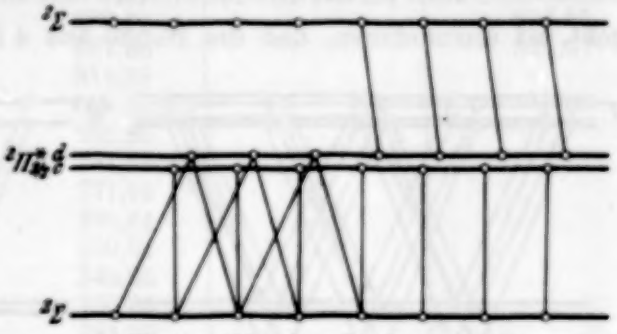


Fig. 2. Abbrechen der Bande λ 2430.

Bei einem oberflächlichen Betrachten der Bande zeigen sich keine deutlichen Serien, sondern die Linien liegen scheinbar unregelmäßig. Da aber die von Pearse gemessene, dem $^2\Pi^* - {}^2\Sigma$-Übergang entsprechende Bande, wie auch die von Watson und Rudnick gegebene Bande, die von dem $^2\Pi - {}^2\Sigma$-Übergang herrührt, bekannt waren, bereitete es keine Schwierigkeiten, die Lage der Linien der Interkombinationsbande zu berechnen. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und wirklich aufgefundenen Linien war eine sehr gute, besonders wenn beachtet wird, daß die von Pearse verwendete Auflösung nicht besonders groß war. Eine Eigentümlichkeit der Bande λ 2430 wirkt hierbei auf das Aussehen der Interkombinationsbande ein. Pearse zeigte nämlich, daß diese Bande für K-Werte, die kleiner als 10 sind, aus P-, Q- und R-Zweigen besteht. Für größere K-Werte dagegen fallen die P- und R-Zweige fort und die Bande besteht in der Fortsetzung nur aus Q-Zweigen. Dies läßt sich aus der Annahme erklären, daß der T_{σ}-Term in der Λ-Aufspaltung wegen Prädissoziation ausfällt. Nach Kronig[1]) soll diese Prädissoziation von einem bisher noch nicht bekannten $^2\Sigma$-Term verursacht sein (Fig. 2). Dieser $^2\Sigma$-Term dürfte

[1]) R. de L. Kronig, ZS. f. Phys. **62**, 300, 1930.

von demselben ^3P-Atomterm wie der $^2\Pi$-Zustand ausgehen. Daß der $^2\Pi$-Term nicht zur Prädissoziation beiträgt, wäre dann etwa dadurch zu erklären, daß der $^2\Pi^*$-Term zu weit von der Prädissoziationsgrenze im kontinuierlichen Spektrum des $^2\Pi$-Termes entfernt ist. Daß die Prädissoziationsgrenze höher als der ^3P-Atomterm liegt, könnte dann so gedeutet werden, daß der Term stoßend wäre, und etwa so verlaufe, wie die gestrichelte Linie in Fig. 1 angibt. Diese obengenannten Verhältnisse wirken also auch bei der Interkombinationsbande ein. Wie aus Fig. 3 hervorgeht, ist anzunehmen, daß die Bande aus 4 R- und 4 P-Zweigen besteht,

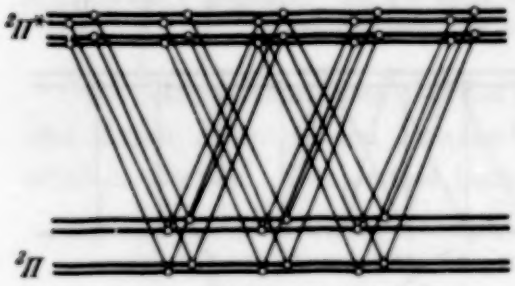


Fig. 3. Interkombinationsbande für $K < 10$.

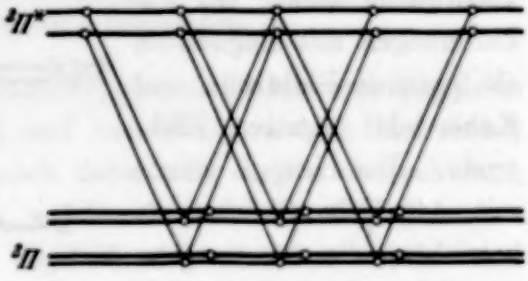


Fig. 4. Interkombinationsbande für $K > 10$.

wenn K kleiner als 10 ist. Für höhere K-Werte dagegen sollten 2 P- und 2 R-Zweige auftreten, wie in Fig. 4 dargestellt ist. Auf Grund ihrer schwachen Intensität sind ja Q-Zweige in einem $^2\Pi - {}^2\Pi$-Übergang kaum zu erwarten. Dies Verhalten stimmt auch mit der Analyse überein. In der Nähe der Nullinie sind auch die Bandenlinien zu Quartetten gruppiert, während am Ende der Serien Dublette vorhanden sind. Die Tabelle 1 gibt die eingeordneten Werte der Bandenlinien, während die Tabelle 2 die Kombinationsdifferenzen, verglichen mit den entsprechenden Kombinationsdifferenzen in der von Watson und Rudnick untersuchten Bande, zeigt. Die Numerierung ist dabei in Übereinstimmung mit der heutigen Theorie um eine Einheit verschoben worden. Durch die Analyse bot sich die Gelegenheit, die Rotationskonstanten des $^2\Pi^*$-Zustandes genauer als bisher zu berechnen; sie sind, wie auch zur Vervollständigung die Rotationskonstanten der anderen Zustände des neutralen Magnesiumhydrids, in Tabelle 3 ausgerechnet. Dank den besseren Messungen konnte auch die Λ-Aufspaltung des $^2\Pi^*$-Zustandes, solange dieser noch nicht prädissoziiert ist, angegeben werden. In Übereinstimmung mit der Theorie war die Λ-Aufspaltung des Zustandes $^2\Pi_{1/2}$ mit $J + {}^1/_2$ linear. Hierbei war $p = 0{,}15$. Für die wenigen Rotationsquantenzahlen, wo die Λ-Aufspaltung in dem $^2\Pi_{3/2}$-Zustand erhalten werden konnte, zeigte diese auch einen linearen Verlauf. Ein in entsprechender Weise bestimmter p-Wert wäre 0,20.

Tabelle 1a. $F_{1/2}$.

K	$R_c(K)$	$P_c(K)$	$R_d(K)$	$P_d(K)$
4	22020,12		22019,07	
5	031,95		030,95	
6	044,98	21885,99	043,75	21885,21
7	056,98	873,92	055,96	872,90
8	067,99	863,32	069,16	861,87
9	081,14	851,48	079,26	850,08
10	091,21	839,10		837,65
11	102,96	827,95		826,67
12	114,55	815,28		
13	126,40	803,85		
14	137,98	792,86		
15	149,74	781,85		
16	161,37	771,12		
17	173,04	760,61		
18	184,53	750,31		
19	196,34	740,65		
20	207,86	730,86		
21	219,44	721,50		
22	231,13	712,54		
23	242,72	703,54		
24	254,00	695,57		
25		687,80		

Tabelle 1b. $F_{3/2}$.

K	$R_c(K)$	$P_c(K)$	$R_d(K)$	$P_d(K)$
4	22017,01		22018,06	
5	029,46		030,50	
6	040,31	21883,83	041,01	21884,54
7	051,85	871,77	053,15	872,90
8	065,24	859,80	067,21	860,91
9	077,32	847,96	079,26	849,45
10	089,42	836,60		838,21
11	101,32	824,96		826,67
12	113,25	813,76		
13	124,91	802,33		
14	136,80	791,52		
15	148,49	780,60		
16	160,28	769,96		
17	171,94	759,48		
18	183,46	749,33		
19	195,27	739,58		
20	206,98	729,46		
21	218,64	720,42		
22	230,35	711,58		
23	241,85	703,06		
24	253,40	694,86		
25		686,97		

Tabelle 2. Kombinationsdifferenzen des Endzustandes $^2\Sigma$.

K	Interkombinationsbande		Watson und Rudnick	Interkombinationsbande		Watson und Rudnick
	$\Delta F''_{1/2}c(K)$	$\Delta F''_{1/2}d(K)$		$\Delta F''_{3/2}c(K)$	$\Delta F''_{3/2}d(K)$	
5	134,13	133,86	133,97	133,18	133,52	133,03
6	158,03	158,05	157,94	157,69	157,60	157,29
7	181,66	181,88	181,78	181,21	181,24	181,24
8	205,50	205,88	205,38	205,19	205,26	205,17
9	228,86	229,55	229,21	228,64	229,00	228,98
10	252,49	252,59	252,63	252,36	252,59	252,63
11	275,93		276,14	275,66		276,14
12	299,11		299,24	298,99		299,24
13	321,69		322,16	321,73		322,16
14	344,55		344,89	344,31		344,89
15	366,86		367,09	366,84		367,09
16	389,13		389,40	389,01		389,40
17	411,06		411,19	410,95		411,19
18	432,39		432,67	432,36		432,67
19	453,67		453,98	454,00		453,98
20	474,84		474,96	474,85		474,96
21	495,32		495,52	495,40		495,52
22	515,94		515,84	515,58		515,84
23	535,56		535,64	535,49		535,64
24	554,92		555,21	554,88		555,21

Tabelle 3.

	B	$-D\cdot10^4$	$F\cdot10^7$	ω
$^2\Sigma$	5,737	3,56	1,5	1460
$^2\Pi$	6,090	3,64	1,1	1575
$^2\Pi^*$	6,088	3,20	0	1680

§ 2. Bei meinen Aufnahmen erschienen auch auf den Platten die Banden des ionisierten Magnesiumhydrids. Dies System ist zwar auch von Pearse untersucht worden, aber da dieser Forscher hierbei einen Quarzspektrographen verwandte, konnte er das System nicht genügend weit nach Rot verfolgen. Ich habe deshalb ergänzende Aufnahmen dieses Systems in der ersten Ordnung des Konkavgitters des hiesigen Instituts gemacht. Als Lichtquelle diente dabei eine Entladungsröhre aus Quarz. In dieser Röhre bestehen beide Elektroden aus Magnesium, wodurch ein sehr reines Spektrum erhalten wird. Die Röhre wird von einem 5000 Volt-Wechselstromtransformator gespeist; die Stromstärke war etwa $^1/_2$ Amp. Bei einem Wasserstoffdruck von 5 mm Hg brannte die Röhre sehr ruhig. Die Aufnahmen dauerten 12 Stunden und es ergab sich dabei die Röhre dem Bogen entschieden überlegen.

Dies System des ionisierten Magnesiumhydrids zeigt nur nach Ultraviolett hin deutliche Banden. Je mehr sich das System nach Rot erstreckt, um so größer wird die Anhäufung der Linien. Aber dank den deutlich ausgeprägten Banden nach Ultraviolett hin konnte doch das System in dem Liniengewirr verfolgt werden. Außer den von Pearse angegebenen 7 Banden wurden 12 neue, 6 neue Kernschwingungsniveaus enthaltende Banden analysiert. Der Kürze und Anschaulichkeit wegen sind die neuen Daten in der Form von Termwerten in Tabelle 4 mitgeteilt. Tabelle 5 gibt dann die Rotationskonstanten sämtlicher Niveaus. Was die Rotationskonstanten betrifft, so muß hier auf den eigentümlichen Verlauf der D-Werte aufmerksam gemacht werden. Die D-Werte verlaufen ja gewöhnlich nach

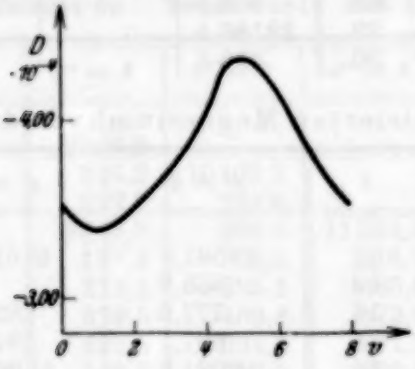


Fig. 5.

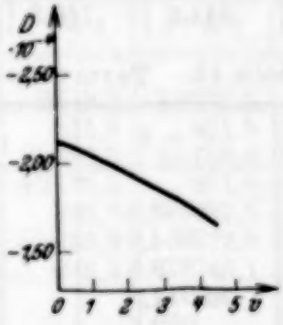


Fig. 6.

der Formel $D_v = D_e + \beta\,(v + \frac{1}{2})$ mit linearem v. Wie aus der Fig. 5 hervorgeht, ist der Verlauf der D-Werte der Endzustände zwar ein regelmäßiger; er stimmt aber mit der obigen Formel nicht überein. Dies ist um so auffallender, als der Verlauf der B-Werte keine solche Eigentümlichkeiten aufweist. Der Gang der D-Werte der Anfangszustände ist, wie aus Fig. 6 hervorgeht, fast linear. Eine Übereinstimmung mit der von Kratzer gegebenen Beziehung war nicht vorhanden. Schließlich gibt Tabelle 6 die Nullinien der von mir untersuchten Banden. Die mit * bezeichneten Nullinien sind die mit Hilfe der zuerst von Pearse angegebenen und dann von mir abgeänderten Nullinienformel

$$\nu_0 = 35902 + 1139{,}0\,(v' + \tfrac{1}{2}) - 9{,}2\,(v' + \tfrac{1}{2})^2 - 1695{,}3\,(v'' + \tfrac{1}{2}) + 30{,}2\,(v'' + \tfrac{1}{2})^2 + 0{,}508\,(v'' + \tfrac{1}{2})^3$$

berechneten Werte.

Mit Hilfe der Nullinienformel können auch die Dissoziationswerte berechnet werden. Für $^1\Sigma$ ist $D = 16900\,\mathrm{cm}^{-1}$ und für $^1\Sigma^*$ $D = 34700\,\mathrm{cm}^{-1}$. Wie aber aus Fig. 1 hervorgeht, wo die Potentialkurven aufgezeichnet sind, wobei die gestrichelte Kurve dem Wert $D = 34700$ entspricht, stimmt dies

Tabelle 4a. Termwerte des ionisierten Magnesiumhydrids.

J	$v' = 0$	$v' = 1$	$v' = 2$	J	$v' = 0$	$v' = 1$	$v' = 2$
1	35636,3	36756,6		16	36778,4	37878,4	38961,5
2	653,2	771,5	37872,2	17	919,3	38017,6	39098,4
3	678,1	797,4	897,8	18	37068,4	163,7	242,4
4	712,9	830,5	930,1	19	224,8	318,2	393,9
5	756,8	873,2	972,6	20	388,4	479,7	552,5
6	806,1	922,9	38021,4	21	560,3	648,1	718,1
7	867,8	982,6	079,7	22	739,1	824,8	891,9
8	933,2	37049,0	145,3	23	924,8	39007,4	
9	36012,6	125,0	220,1	24	38118,4	198,0	
10	097,2	208,5	302,0	25	318,5	395,0	
11	190,4	300,1	392,3	26	525,6		
12	292,0	399,8	490,6	27	739,3		
13	401,2	507,6	596,4	28	959,5		
14	519,2	623,6	701,4	29	39186,5		
15	644,6	746,8	831,9	30	419 5		

Tabelle 4b. Termwerte des ionisierten Magnesiumhydrids.

J	$v' = 3$	$v' = 4$	J	$v' = 3$	$v' = 4$
1	38938,6		12	39561,6	40616,1
2	954,0		13	665,2	
3	979,5		14	777,5	828,1
4	39011,0		15	897,1	943,1
5	052,5		16	40024,2	41066,5
6	100,8		17	158,6	
7	158,1		18	299,2	
8	224,2	40286,1	19	448,8	
9	295,9	356,9	20	604,4	
10	376,3	435,4	21	768,1	
11	464,7	522,0			

Tabelle 4c. Termwerte des ionisierten Magnesiumhydrids.

J	$v'' = 0$	$v'' = 1$	$v'' = 2$	J	$v'' = 0$	$v'' = 1$	$v'' = 2$
0	0			16	1685,1	3269,0	4786,1
1	10,5			17	892,1	470,0	980,4
2	36,5			18	2110,3	681,1	5185,4
3	74,0	1705,7		19	339,8	903,7	400,3
4	124,8	754,6		20	580,0	4136,8	625,8
5	187,2	814,5		21	831,0	380,3	861,0
6	263,1	890,3		22	3093,3	633,8	6106,1
7	349,9	971,8		23	366,1	898,0	361,7
8	450,7	2071,5		24	648,8	5172,1	626,4
9	562,4	178,7		25	941,8	455,5	900,7
10	687,2	300,8	3848,8	26	4244,7	748,7	7183,8
11	823,7	433,5	977,0	27	557,1	6051,4	476,1
12	972,4	577,5	4116,8	28	879,4		776,8
13	1132,9	733,4	267,9	29	5210,6		
14	305,0	900,6	429,9	30	551,6		
15	489,5	3079,4	602,6				

Tabelle 4d. Termwerte des ionisierten Magnesiumhydrids.

J	$v''=3$	$v''=4$	$v''=5$	J	$v''=3$	$v''=4$	$v''=5$
3		6196,8	7549,6	13	5732,5	7124,8	8441,1
4		241,7	592,5	14	888,8	278,7	585,7
5		295,9	644,8	15	6055,9	436,3	740,2
6		362,6	709,0	16	233,0	606,8	903,8
7	5019,8	438,3	782,0	17	421,4	787,3	9076,9
8	112,5	527,3	867,0	18	618,6	977,7	257,3
9	213,6	625,2	961,2	19	826,1	8177,6	447,7
10	328,0	734,7	8066,3	20	7043,0	386,4	
11	451,2	854,1	181,1	21	270,0	605,1	
12	586,7	984,1	306,0	22	507,1		

Tabelle 4e. Termwerte des ionisierten Magnesiumhydrids.

J	$v''=6$	$v''=7$	$v''=8$	J	$v''=6$	$v''=7$	$v''=8$
4	8866,2			13	9678,2	10830,8	11901,8
5	916,2	10105,2		14	815,9	961,5	12028,2
6	977,3	163,6		15	963,9	11102,4	158,2
7	9048,2	230,6	11334,2	16	10120,5	251,0	303,0
8	128,9	308,5	410,9	17	285,7	407,5	
9	219,1	393,8	488,6	18	459,8	572,9	
10	319,5	489,8	579,8	19	642,3	745,1	
11	429,6	594,5	677,7	20		926,7	
12	548,8	707,5	786,4				

Tabelle 5. Rotationskonstanten des ionisierten Magnesiumhydrids.

v	B'	$-D' \cdot 10^4$	B''	$-D'' \cdot 10^4$
0	4,275	2,12	6,295	3,56
1	4,216	2,06	6,102	3,39
2	4,143	1,95	5,923	3,50
3	4,068	1,83	5,730	3,71
4	3,980	1,72	5,534	4,07
5			5,325	4,35
6			5,100	4,17
7			4,845	3,82
8			4,585	3,52

jedoch nicht mit der Atomtermenzuordnung überein. In dem Termenschema für Mg II gibt es nämlich keinen Term, dem der $^1\Sigma^+$-Zustand unter der Voraussetzung, daß ^1S der Grundterm von Mg II ist, zugeordnet werden kann. Um dies zu erklären, gibt es jetzt zwei Möglichkeiten. Entweder ist der D-Wert 34700 cm^{-1} entschieden zu hoch und es wäre ein Wert von $D = 17000\ cm^{-1}$ anzunehmen, wobei eine Potentialkurve erhalten werden würde, wie es die gestrichelte Kurve in Fig. 1 angibt, oder es wäre

Tabelle 6. Nullinienschema.

v' \ v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	35629	33996	32427	30927	29500				
	35629*	33996*	32428*	30927*	29498*				
1	36747	35114		32045	30618	29261			
	36749*	35116*		32047*	30618*	29263*			
2	37849					30363	29085	27888	
	37851*					30365*	29088*	27889*	
3	38931				32802		30167	28970	27854
	38933*				32802*		30170*	28971*	27857*
4									28923
									28922*

ein noch nicht gefundener Atomterm bei 67600 cm^{-1} vorhanden, dem der $^1\Sigma^*$-Zustand zugeordnet werden kann. In diesem Falle bestände eine Analogie mit Kupfer oder Gold, in deren Atomen sogenannte d'-Terme vorkommen, die im Niveauschema des Atoms eine Lage haben, welche derjenigen des unbekannten Termes des Magnesiums entspricht. Dieser unbekannte Term dürfte dann ein p'-Term sein. Die Elektronenkonfiguration des Normalzustandes des Magnesium II ist $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s$. Ähnlich der Elektronenkonfiguration die von E. Bengtsson-Knave[1]) und A. Heimer und T. Heimer[2]) für das Kupfer- und Goldhydrid angegeben wird, würde dann der p'-Term einer Elektronenkonfiguration $1s^2\,2s^2\,2p^5\,3s^2$ entsprechen.

In diesem Zusammenhang ist es auch möglich, das Ionisierungspotential des Magnesiumhydrids zu berechnen. Da r_0 für den $^2\Sigma$-Zustand des neutralen Magnesiumhydrids etwa dieselbe Größe hat wie für den $^1\Sigma$-Zustand des ionisierten, wird das Ionisierungspotential, welches für die gleichen Kernschwingungsabstände berechnet wird (Franck-Condonsches Prinzip), dasselbe wie dasjenige, welches aus dem Vergleich der Kernschwingungsniveaus $v = 0$ der Potentialkurven erhalten wird. Das erhaltene Ionisierungspotential ist hierbei 7,6 Volt.

Ein Studium des Isotopieeffektes konnte nicht vorgenommen werden, weil auf den Platten eine kontinuierliche Schwärzung entstand, in welcher die den schwächeren Isotopen entsprechenden Bandenlinien nicht unterschieden werden konnten.

---

[1]) E. Bengtsson-Knave, Diss. Stockholm 1932. — [2]) A. Heimer u. T. Heimer, ZS. f. Phys. **84**, 222, 1933.

An dieser Stelle möchte ich auch die Aufmerksamkeit auf eine Bande um λ 2348 lenken. Die Linien sind in Tabelle 7 angegeben. Die Lage dieser Linien stimmt nicht mit der von Pearse gemessenen Lage der Bandenkanten des $^2\Pi^* - {}^2\Sigma$-Systems überein. Das ist um so mehr bemerkenswert, weil die in der Nähe liegende, von Pearse angegebene 1—0-Bande bei λ 2332 auf meinen Aufnahmen nicht erschien, während die 0—1- und die 1—1-Bande vorhanden waren. Dann wäre aber möglicherweise noch, wie auch Pearse angibt, ein drittes $^2\Pi - {}^2\Sigma$-System zu erwarten. Es wäre also vielleicht denkbar, daß diese Linienfolge die 0—0-Bande des Systems sei. Auf Grund der Lage in der Nähe der Prädissoziationsgrenze wäre dann die Bande prädissoziiert, so daß nur ein Q-Zweig erhalten werden würde. In Fig. 1 ist die Potentialkurve des entsprechenden $^2\Pi$-Zustandes punktiert dargestellt. Meine jetzigen Untersuchungen, die sich über andere Teile des Bandenspektrums des Magnesiumhydrids, besonders des neutralen, erstrecken, werden vielleicht Aufschluß über diese Frage geben können.

Tabelle 7. Bande bei λ 2348.

42572,10	42590,48	42612,59	42640,05
78,16	96,44	20,67	51,13
80,39	604,56	29,94	61,50
85,54			

§ 3. Zu den Faktoren, die für den Termverlauf eines Bandenterms maßgebend sind, gehört auch der Koppelungsfaktor A, welcher für die Wechselwirkungsenergie zwischen dem Spinvektor und dem Λ-Vektor eine Beziehung gibt. In der Hill-van Vleckschen Formel für den Termverlauf bei Dubletten

$$F(J) = B\{(J+\tfrac{1}{2})^2 - \Lambda^2 \pm \tfrac{1}{2}[4J+\tfrac{1}{2})^2 + \alpha(\alpha-4)\Lambda^2]\}^{1/2}$$

bezeichnet α die Größe A/B. Um die Abhängigkeit der Koppelungskonstante von J in den beiden Sublettniveaus zu studieren, wurden die Differenzen $F_1(J) - F_2(J)$ berechnet. Dadurch, daß wir diese Differenzen verwenden, erhalten wir eine passende Form der Gleichung, indem wir ja finden

$$F_1(J) - F_2(J) = [4(J+\tfrac{1}{2})^2 + \alpha(\alpha-4)\Lambda^2]^{1/2}.$$

Wird jetzt für jeden J-Wert der entsprechende A-Wert berechnet, so werden für steigende J-Werte fallende A-Werte erhalten, bis schließlich diese letzteren gegen Null gehen; das dürfte dann so gedeutet werden, daß der Hundsche Fall a eingetreten ist. Durch Verwendung der J-Werte bei dieser Berechnung wird A sehr sicher bestimmt, weil die Aufspaltung der Termkomponenten mit derselben J-Numerierung in den meisten Fällen so groß

ist, daß die Meßfehler nur kleine prozentuale Fehler ergeben. Fig. 7 zeigt die Verhältnisse im $^2\Pi$-Zustand des Calciumhydrids, wobei die Werte den Angaben von Mulliken[1]) und von Hulthén[2]) entnommen sind. Wie man sieht, liegt die Spinkoppelung zwischen $J = 17^1/_2$ und $J = 18^1/_2$. Für den $^2\Pi$-Zustand des Magnesiumhydrids tritt die Entkoppelung schon

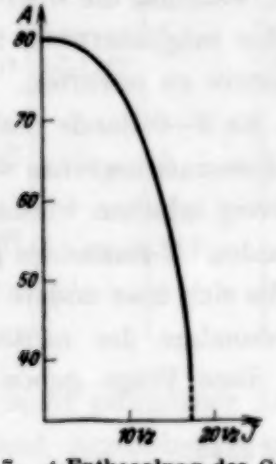


Fig. 7. Λ-Entkopplung des CaH ($^2\Pi$).

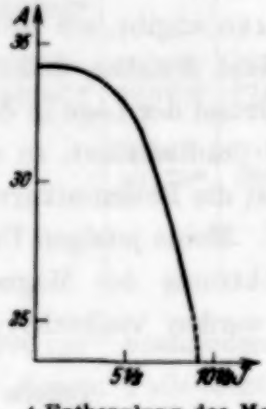


Fig. 8. Λ-Entkopplung des MgH ($^2\Pi$).

zwischen $J = 9^1/_2$ und $J = 10^1/_2$ ein, wie in Fig. 8 dargestellt ist. Die in den Tabellen enthaltenen Λ-Werte werden dann durch Extrapolieren erhalten; für das Calciumhydrid $\Lambda = 79{,}8$, für das Magnesiumhydrid $\Lambda = 34{,}1$.

Herrn Prof. E. Hulthén, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gegeben hat, möchte ich für sein förderndes Interesse und seine wertvollen Ratschläge meinen herzlichen Dank aussprechen.

Stockholm, Physikalisches Institut der Universität.

---

[1]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **32**, 388, 1928. — [2]) E. Hulthén, Phys. Rev. **29**, 97, 1927.

Funkenentladungen in Luft-Staubgemischen [1]).

Von **Siegfried Franck** in Nürnberg.

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 20. November 1933.)

Es werden die Einflüsse ruhender und bewegter Stäube auf die Funkenentladung in atmosphärischer Luft untersucht. Bewegte, schwebende Stäube haben nur geringen, dagegen auf Elektroden lagernde Stäube besonders dann einen sehr großen Einfluß, wenn eine stark unsymmetrische Elektrodenanordnung vorliegt.

Funkenentladungen in Luft-Staubgemischen wurden als ein Grenzproblem der sogenannten elektrischen Gasreinigung[2]) behandelt. Diese hat die Aufgabe, in Gasen suspensierte feste oder flüssige Schwebeteilchen (Rauch oder Nebel, allgemein Staub genannt) von etwa 10^{-2} bis 10^{-6} cm Durchmesser auf elektrischem Wege zu entfernen. Kolloidal gesprochen, liegt ein gasförmiges Dispersionsmittel mit fester oder flüssiger Phase vor, ein Aerosol.

Physikalisch wird die elektrische Gasreinigung durch zwei Prozesse bewirkt: *Ladung* der Staubteilchen und *Abwanderung* dieser geladenen Teilchen aus dem Gas durch ein Gleichfeld.

Die *Ladung* der Teilchen kann in Ausnahmefällen schon bei ihrer Entstehung (in Flammen, über Glühflächen) oder ihrer Bewegung (durch Reibung) erfolgen. Es genügt dann schon ein einziges elektrisches Gleichfeld, das *Abscheidefeld*, zur Gasreinigung. Im allgemeinen sind die Teilchen aber zu schwach oder nicht geladen, sie müssen künstlich geladen werden. Man bringt Ionen in den Staubraum, die durch ihre ungeordnete Wärmebewegung die Staubteilchen nur bei sehr kleinem Teilchendurchmesser genügend aufladen. Im allgemeinen muß den Ionen eine zusätzliche gerichtete Bewegung erteilt werden, die wiederum durch ein elektrisches Feld, das *Aufladefeld*, erzeugt wird. Für die Ionenerzeugung endlich, die durch die bekannten Mittel der Oberflächen- und Volumionisierung erfolgen könnte, kommt praktisch wegen ihrer Ergiebigkeit nur die Stoßionenerzeugung in Betracht, die durch ein drittes elektrisches Feld, das *Ladungserzeugungsfeld*, erreicht wird.

---

[1]) Vortrag, gehalten am 11. Juni 1933 auf der Gauvereinstagung Thüringen-Sachsen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Freiberg (Sa.). — [2]) R. Seeliger, ZS. f. techn. Phys. **7**, 49, 1926; W. Deutsch, Ann. d. Phys. (4) **68**, 325, 1922; **76**, 729, 1925; (5) **4**, 823, 1930; **9**, 249, 1931; ZS. f. techn. Phys. **6**, 423, 1925; **7**, 623, 1926; R. Ladenburg, Ann. d. Phys. (5) **4**, 863, 1930; **14**, 510, 1932; R. Ladenburg u. W. Tietze, ebenda (5) **6**, 581, 1930; R. Strigel, Naturwissensch. **19**, 626, 1931; dort weitere Literatur; Siemens-ZS. **9**, 448, 1929; **10**, 286, 1930; G. Brion u. J. Krutsch, ZS. d. Ver. d. Ing. **75**, 1455, 1931; S. Franck, Phys. ZS. **34**, 214, 1933.

Im allgemeinsten Fall sind also drei Felder nötig, deren Funktionen im einfachsten Fall von einem einzigen Feld erfüllt werden, nämlich bei der klassischen Anordnung „Draht im koaxialen Zylinder", der in Achsenrichtung durchströmt wird[1]). Zwischen Draht und Zylinder wird eine so hohe Gleichspannung angelegt, daß der Draht sprüht (Ladungserzeugungsfeld), aus der Sprühschicht werden durch das Gleichfeld unipolare Ladungen herausgeholt und quer zum Gasstrom bewegt (Aufladefeld), gleichzeitig dient das Feld auch zum Abscheiden der geladenen Teilchen (Abscheidefeld).

Immer ist man bestrebt, diese Felder so hoch wie möglich zu machen, weil dadurch die Kräfte an den Ionen und geladenen Teilchen und damit die Abscheidewirkungen groß werden. Die obere Grenze für das Feld ist das Entstehen einer *Funkenentladung* im Gas, die nicht nur einen Zusammenbruch des Feldes und damit Aufhören der Abscheidung, sondern auch zerstörende Wirkungen und die Gefahr von Staubexplosionen zur Folge hat. Deshalb ist die Kenntnis der Funkenentladungen in Luft-Staubgemischen außerordentlich wichtig.

Als Gas wird nur Luft von Atmosphärendruck betrachtet. Untersucht werden sowohl auf Elektroden lagernde wie in Luft bewegte Stäube bei verschiedenen Elektroden- und Spannungsformen. Die die Elektroden berührenden und anlagernden Stäube (Elektrodenstäube) erweisen sich für den Funken ausschlaggebend.

I. Versuchsanordnungen.

Die verwendeten *Spannungsformen* waren Wechselhochspannung von 50 Hertz und positive und negative Gleichhochspannung bis 100 kV_{max} gegen Erde. Die Gleichspannung wurde aus der Wechselspannung durch Doppelweg-Ventilschaltung mit isolierten Glühkathodenröhren bei geerdeter Transformatormitte und parallelgeschalteten stärkeren Kondensatoren (etwa 1 μF) sehr rein erhalten. Die Spannungen wurden mit einem Starke-Schröder-Elektrometer gemessen.

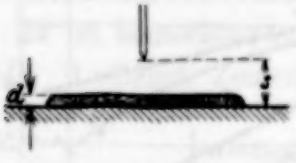
Die verwendeten *Elektrodenformen* waren parallele Platten oder Kugel-Platte für homogenes Feld, Spitze gegen Platte und Spitze-Spitze (Platinspitze 0,5 mm Durchmesser, 3 cm lang, vorn halbkugelig abgerundet) für inhomogenes Feld.

Ruhende Staubschichten wurden so hergestellt, daß nach Fig. 1 auf eine horizontale, geerdete Ebene (50×50 cm^2) eine mit der Schichtdicke und Schlagweite s wachsend ausgebreitete Staubschicht d aufgebracht

[1]) F. G. Cottrell, Journ. Ind. and Eng. Chem. **3**, 1911. New York.

wurde. Zur Erzielung einer bestimmten Schichtdicke und gleichmäßigen Oberfläche wurden zwei Schienen von der jeweiligen Schichtdicke parallel auf das Blech gelegt und darauf ein Rundstab entlang gezogen, der ohne Zusammenpressung eine glatte Oberfläche schafft. Über der Staubschicht, durch eine Luftschicht von 1 bis 10 cm getrennt, liegt als zweite Elektrode entweder eine zweite Ebene oder Kugel (homogenes Feld) oder eine Spitze (inhomogenes Feld).

Bewegte Stäube in Luft wurden nach verschiedenen Vorversuchen mit gutem Erfolg in einer abgeschlossenen Glaskugel von 3 Liter Inhalt



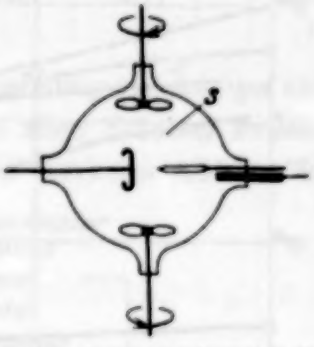


Fig. 1. Anordnung für ruhende Staubschichten. Fig. 2. Anordnung für bewegte Stäube.

durch Wirbelung erzeugt. Ein Kunstgriff war dabei der, daß die beiden nach Fig. 2 oben und unten eingeführten, durch kleine Motoren schnell bewegten Flügel nach entgegengesetzten Richtungen sich drehten. Dadurch wurde eine sehr starke und gleichmäßige Wirbelung der seitlich durch eine kleine Messingröhre mit Stempel in beliebiger Menge einzuführenden Stäube erzielt. Die Staubmenge war nach Volumen und Gewicht im Verhältnis zum übrigen Luftraum exakt meßbar. Alle Vorgänge sind in der Glaskugel dem Auge zugänglich. Das Kugelgefäß läßt sich durch Ansaugen des Luft-Staubgemisches bequem reinigen[1]).

Die verwendeten *Staubformen* sind in Tabelle 1 in ihren wichtigsten Daten gekennzeichnet. Sie wurden möglichst verschiedenartig in der Leitfähigkeit ausgewählt. Die Leitfähigkeitsmessungen müssen wegen des nicht-Ohmschen Widerstandes bis zu den höchsten Gleichspannungen unmittelbar vor dem Durchbruch erstreckt werden[2]).

[1]) Den wirklichen Verhältnissen bei der elektrischen Gasreinigung entspricht die Anordnung insofern genügend, als wegen seiner Schnelligkeit für den Funkendurchbruch selbst die makroskopische Strömung des Luft-Staubgemisches ruht, andererseits auch dort im Abscheidefeld Wirbelungen (z. B. durch den elektrischen Wind) auftreten. — [2]) Genauere Untersuchungen der sehr komplizierten Leitfähigkeitsprobleme waren hier nicht Ziel der Arbeit und nicht notwendig, da es nur auf die Größenordnung der Leitfähigkeit ankommt.

Fig. 3 zeigt den spezifischen Widerstand abhängig von der Spannung in doppellogarithmischem Maßstab. Er wurde zwischen Ebenen von 70 mm Durchmesser, außen gut abgerundet, bei 5 mm Abstand gemessen. Man sieht,

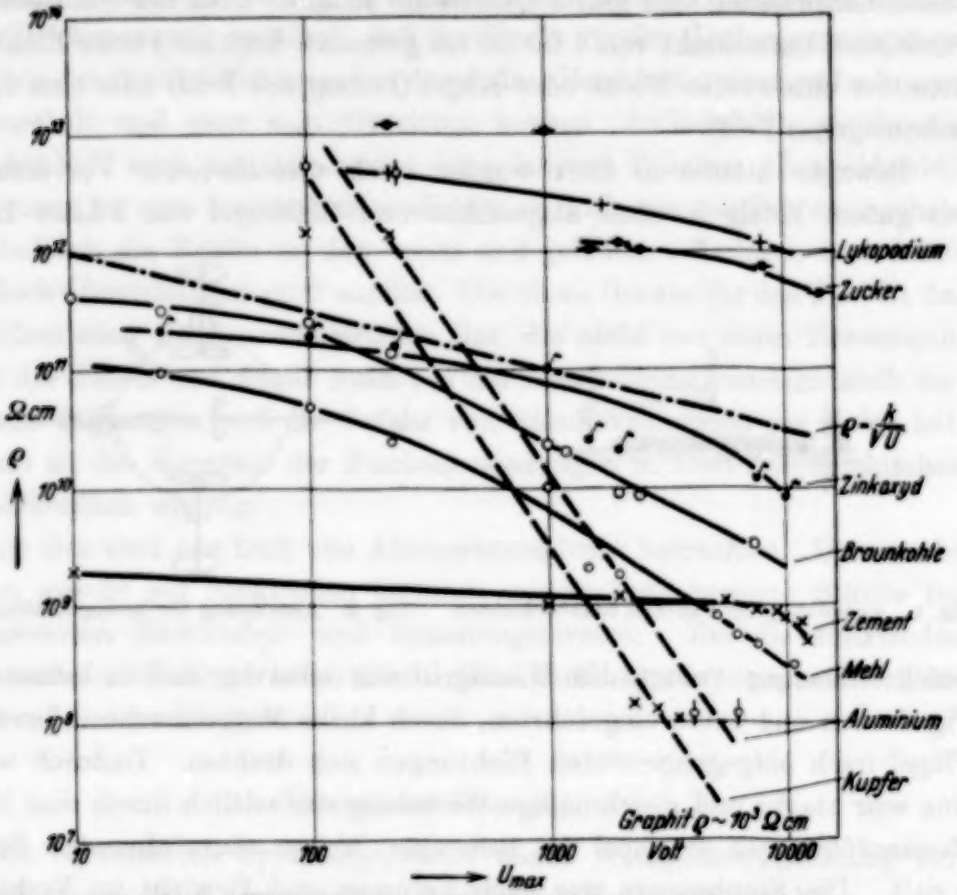


Fig. 3. Spezifischer Widerstand ϱ von Stäuben abhängig von der Meßspannung.

wie besonders bei hohen Spannungen der Widerstand abfällt, besonders bei Zinkoxyd, Braunkohle und Mehl, und zwar stärker als das empirische Gesetz[1])

$$\varrho = \frac{\text{const}}{\sqrt{U}} \qquad (1)$$

(in doppellogarithmischem Maßsystem eine Gerade).

Nachwirkungserscheinungen waren wegen der Trockenheit der Stäube gering (nicht über 100% bei 1 Minute)[2]). Sie wachsen mit der Feuchtigkeit ebenso wie die Leitfähigkeit enorm.

---

[1]) S. Evershed, Journ. Inst. Electr. Eng. (London) **52**, 51, 1913. — [2]) Die zeitlichen Nachwirkungserscheinungen verliefen meist so, daß zunächst der Widerstand abnahm und dann nach einem Minimum wieder stärker zunahm (Entfeuchtung).

Tabelle 1[1]).

Staubart	Innerer spezifischer Widerstand ϱ Ω cm		Oberflächenwiderstand Ω		Dielektrizitätskonstante ε	Gewicht von 1 cm³ Staub g
Lykopodiumsporen	$\sim 10^{12}$	bei etwa 10000 Volt	$> 10^{12}$		~ 4	0,32
Staubzucker	$5 \cdot 10^{11}$		10^{10}	bei 1000 Volt	4,2	0,50
Zinkoxyd	10^{10}		10^{10}		16,5	0,36
Braunkohle, d. Sieb 100	$5 \cdot 10^{9}$		$4 \cdot 10^{9}$		~ 3—4	1,07
Zement	10^{9}		$4 \cdot 10^{8}$		~ 7	0,25
Mehl	$5 \cdot 10^{8}$		10^{9}		—	0,50
Aluminiumpulver	$\sim 10^{8}$		$8 \cdot 10^{9}$	bei 225 Volt	~ 17	0,50
Kupferpulver	$\sim 10^{7}$		$9 \cdot 10^{9}$		~ 17	0,43
Graphitpulver	$\sim 10^{3}$		—		∞	1,25

Der Oberflächenwiderstand ist von der Spannung viel weniger abhängig (Fig. 4). Er ist bemerkenswert konstant bei allen Stäuben zwischen 10^9 und $10^{10}\,\Omega$. Lediglich Zementstaub zeigt ein stärkeres Abfallen mit der

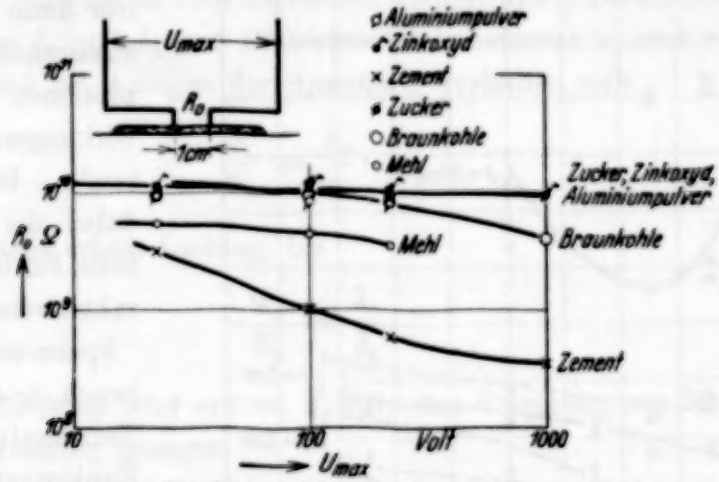


Fig. 4. Oberflächenwiderstand von Stäuben abhängig von der Meßspannung.

Spannung, weil hier die innere Leitfähigkeit überwiegt. Feuchtigkeit hat geringen Einfluß, im Gegensatz zum inneren Widerstand, weil sich keine zusammenhängende Feuchtigkeitsschicht wie auf homogenem festen Dielektrikum bilden kann[2]).

[1]) Innerer spezifischer Widerstand bei etwa 10 kV zwischen Ebenen von 70 mm Durchmesser und 5 mm Abstand; Oberflächenwiderstand zwischen 10 cm langen Elektroden und 1 cm Abstand, Fläche 10×1 cm². Widerstand und spezifisches Gewicht auf lose geschütteten Staub bezogen, wie er praktisch auch auftritt und bei den Versuchen verwendet wurde. — [2]) Das zeigt folgender Versuch: Mehl trocken $R_0 = 2 \cdot 10^{11}\,\Omega$. Wasserdampf über Oberfläche geleitet 1 Minute lang, $R_0 = 1{,}5 \cdot 10^{11}\,\Omega$, 2 Minuten lang $R_0 = 3 \cdot 10^{10}\,\Omega$. Bei Hartgummi trocken $R_0 = 10^{12}\,\Omega$. Wasserdampf über Oberfläche geleitet 5 Sekunden lang, $R_0 = 10^{8}\,\Omega$.

11. Ruhende Stäube auf Elektroden (Elektrodenstäube).

A. Inhomogenes Gleichfeld mit Raumladung. Diese Anordnung ist die praktisch wichtigste (Fig. 1). Als Funkenentladung wird die Vollentladung der gesamten Elektrodenkapazität, der Kapazität also, die mit den beiden Elektroden in unmittelbarer leitender Verbindung steht, verstanden, nicht die noch möglichen funkenschwachen Teilentladungen zwischen *einer* Elektrode und der Trennschicht. Auch nur diese Vollfunken haben praktisch Bedeutung, denn nur dann bricht das Feld zusammen und sind Explosionen durch Wärmewirkungen zu befürchten[1]). Der Funke ist dabei die diskontinuierliche Entladung mit charakteristisch kurzzeitigem Spannungszusammenbruch ($\sim 10^{-8}$ sec) und Temperaturionisation im Funkenkanal, die in eine Bogenentladung mit Temperaturionisation an den Elektroden übergehen kann.

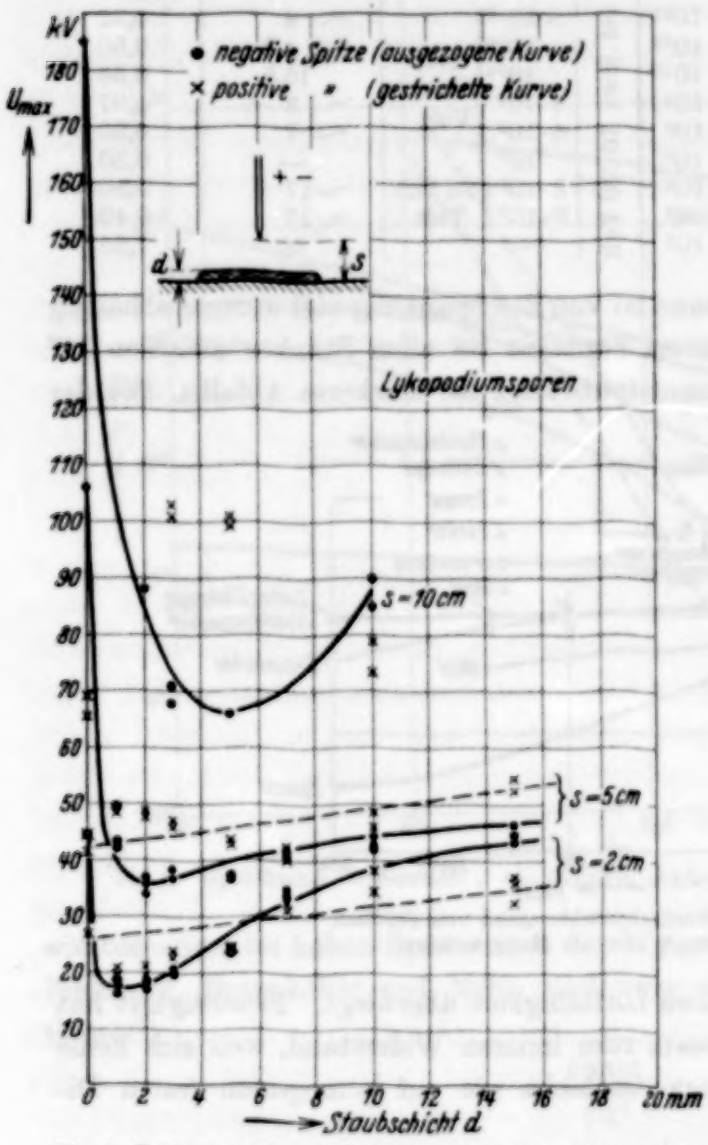


Fig. 5. Funkenspannungen bei negativer und positiver Spitze gegen Ebene und lagernden Lykopodiumstaubschichten.

Bei konstanter Elektrodenentfernung s wurden wachsende Staubschichten aufgetragen und die Funkenspannung gemessen. Das Ergebnis bei Lykopodiumsporen, einem sehr schlecht leitenden Staub, zeigt Fig. 5. Sofort auffällig ist ein enormer Einfluß der Staubschicht bei *negativer* Spitze, während

[1]) Gleitentladungen über die Stauboberfläche hinweg, die besonders bei benetzter Stauboberfläche begünstigt werden, wurden sorgfältig vermieden und seien hier ausgenommen.

bei positiver Spitze fast keine Veränderung der Funkenspannung gegenüber reinem Luftfunken eintritt. Die Funkenspannungen gehen schon bei kleinen Staubdicken (2 bis 4 mm bei 100 mm Schlagweite, also 2 bis 4% Staubdicke) auf etwa den *dritten Teil* derjenigen in reiner Luft zurück. Dieser Einfluß hat zunächst nichts mit dem Polaritätseffekt zwischen negativer und positiver Spitze zu tun, sondern es handelt sich um einen Effekt bei *gleicher* Elektrodenpolarität. Bei negativer Spitze steigt nach einem Minimum, das noch unterhalb der Funkenspannung bei positiver Spitze liegt, die Funkenspannung wieder etwas mit der Staubschicht an.

Es sei folgende Deutung dieser Einflüsse versucht: Die Staubschicht sei als homogenes Dielektrikum mit Leitfähigkeit und in einem homogenen Feld befindlich in Annäherung aufgefaßt. Zwischen den Elektroden besteht ein zweischichtiges Dielektrikum. Auch das Luftdielektrikum kann in grober Annäherung wegen seiner Raumladung, abgesehen von der Spitzenumgebung, als homogenes Feld angesehen werden. Beide Dielektriken haben Leitfähigkeiten λ_1 und λ_2 und Dielektrizitätskonstanten ε_1 und ε_2 (Fig. 6). Nur am Anfang bei Anlegen der Spannung verhalten sich

$$\frac{\mathfrak{E}_1}{\mathfrak{E}_2} = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}. \tag{2}$$

Die Trennschicht erhält Ladung, bis

$$\frac{\mathfrak{E}_1}{\mathfrak{E}_2} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}. \tag{3}$$

Aus dieser Gleichung wird später, S. 330, eine Folgerung zur Messung der Spannungsverteilung gezogen.

Bei Lykopodium ist λ_2 sehr gering, λ_1 dagegen groß, infolgedessen liegt die Hauptspannung an der Staubschicht bei annähernd homogenem Feld. Ist die Durchbruchspannung der Staubschicht erreicht, so entsteht an einer Stelle plötzlich ein leitender dünner Kanal, der einer leitenden Spitze innerhalb eines Dielektrikums gleicht. Diese Spitze ändert aber das Feldbild entscheidend. Es entsteht eine positive Spitze mit seiner um die Hälfte bis ein Drittel geringeren Funkenspannung gegenüber negativer Spitze[1]).

[1]) Diese Spitzenwirkung des Durchbruchkanals zeigt auch ein Versuch mit einem über eine Ebene straff gespannten, 0,5 mm starken Gummihäutchen gegenüber einer zweiten Ebene. Ohne Gummihäutchen war die Funkenspannung 40,1 kV bei beiden Polaritäten, mit Hut 38,5 kV bei negativer, 31 kV bei positiver Häutchenelektrode, wobei der Funkenkanal deutlich zu sehen war. Die Funkenspannung liegt bei positiver Häutchenspitze durch den Funkenkanal also bedeutend tiefer.

Fig. 7 veranschaulicht das Feldbild. Die hohe Funkenspannung bei *negativer Spitze* gegen Platte in reiner Luft rührt daher, daß der Ionisationsbereich um die Spitze, von den negativen Ionen vorgetragen, in feldschwächere Teile gelangt und deshalb gegen die Platte zu einen scharfen Glimmsaum bildet, der die Feldstärke mildert. Der Funkendurchbruch erfolgt direkt aus dem negativen Glimmlicht heraus dann, wenn die Feldstärke an der Anode, der positive Anodenschwarm, groß genug geworden ist. Die Charakteristik ist sehr stabil, weil das Vorschieben des positiven Ionenschwarms in feldstärkere Gebiete hinein erfolgt. Bei *positiver Spitze* kann sich der für den Funken ausschlaggebende positive Ionenschwarm an

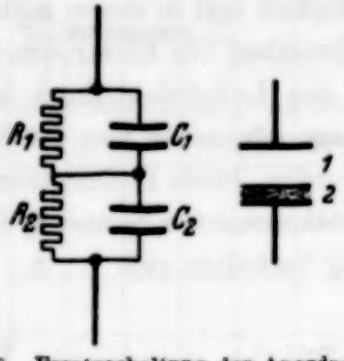


Fig. 6. Ersatzschaltung der Anordnung in Fig. 5.

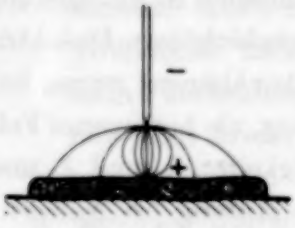


Fig. 7. Feldbild nach Bildung eines Funkenkanals in der Staubschicht nach der Anordnung in Fig. 5.

der Spitze bei niedrigen Spannungen bilden. Die Elektronen stoßen in feldstärkere Teile vor. Die Charakteristik ist sehr stabil, weil der positive Ionisationsbereich in feldschwächere Teile vorwächst[1]).

Bei negativer Spitze tritt durch die Feldkonzentration in dem Funkenkanal der Staubschicht plötzlich eine starke anodische Feldstärke auf und die Funkenspannung sinkt, es folgt auf die Teilentladung zwischen Ebene und Stauboberfläche sofort der Vollfunke zwischen beiden Elektroden. Bei positiver Spitze ist die starke anodische Feldstärke von vornherein gegeben, die Staubschicht hat keinen wesentlichen Einfluß auf den Funken. Der Funke entsteht also dann, *wenn die Durchbruchspannung der Staubschicht erreicht ist.*

Dadurch wird auch das Ansteigen der Funkenspannung bei größeren Staubdicken erklärt. Der Anstieg in Fig. 5 entspricht der Durchbruchspannung im homogenen Feld bei reinem Staubdielektrikum, die durch einen Sonderversuch zwischen Platten bestimmt worden ist. Diese Staubdurch-

[1]) W. Rogowski, Arch. f. Elektrotechn. **16**, 496, 1926; E. Marx, ebenda **20**, 589, 1928; A. v. Hippel u. J. Franck, ZS. f. Phys. **57**, 696, 1929; A. v. Hippel, ebenda **80**, 19, 1933.

bruchspannung nach Fig. 8 zeigt deutlich den Charakter des Luftdurchschlages mit konstanter Funkenspannung, überlagert von einem Leitfähigkeitseinfluß, vor allem bei größeren Schlagweiten.

Es interessiert nun das Verhalten anderer Stäube mit größerer Leitfähigkeit (Unterschiede von λ bis 9 Zehnerpotenzen). Fig. 9 und 10 zeigen

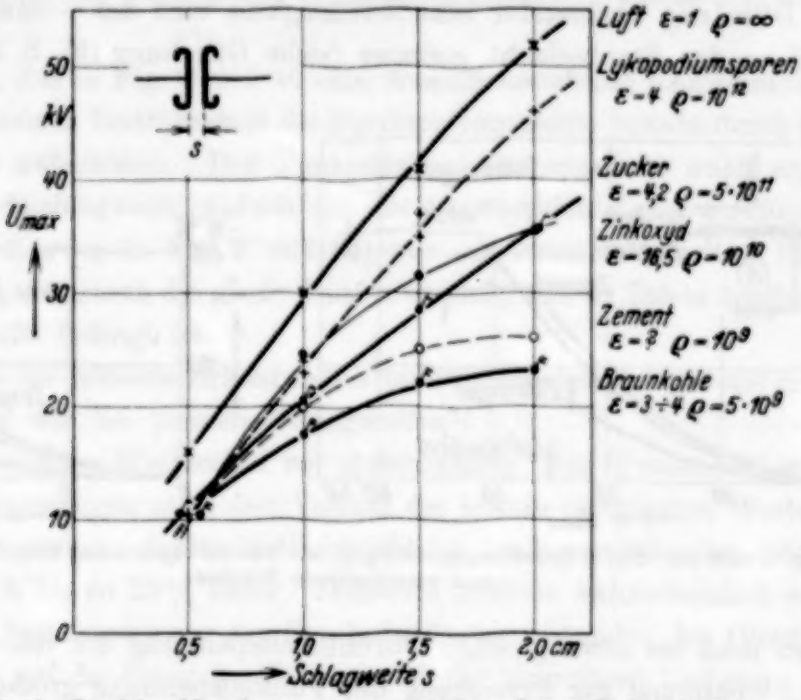


Fig. 8. Staubdurchbruchspannungen zwischen ebenen Elektroden.

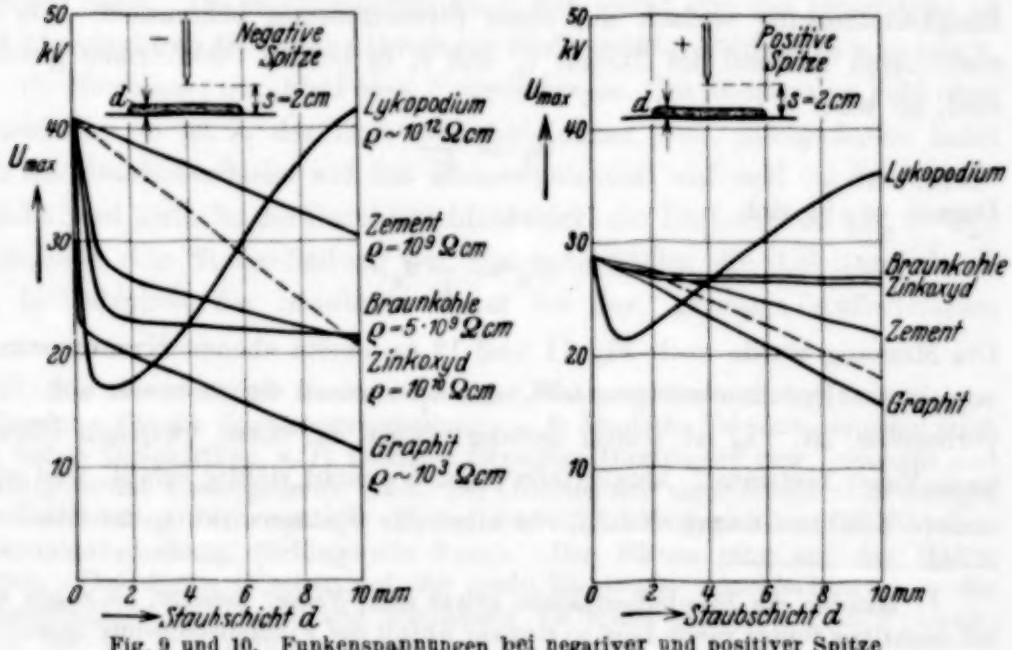


Fig. 9 und 10. Funkenspannungen bei negativer und positiver Spitze gegen Ebene und verschiedenen Staubschichten.

auch hier den großen Einfluß bei negativer Spitze und den geringen bei positiver Spitze. Nimmt man Graphit aus später erwähnten Gründen aus, so ist der starke Abfall bei kleinen Staubdicken um so geringer, je größer die Leitfähigkeit ist. Das stimmt nun mit der Erklärung überein, daß der Funke entsteht, wenn die Durchbruchspannung der Staubschicht erreicht ist. Denn mit wachsender Staubleitfähigkeit wird der Gesamtspannungsanteil an der Staubschicht geringer [siehe Gleichung (2), S. 329], infolge-

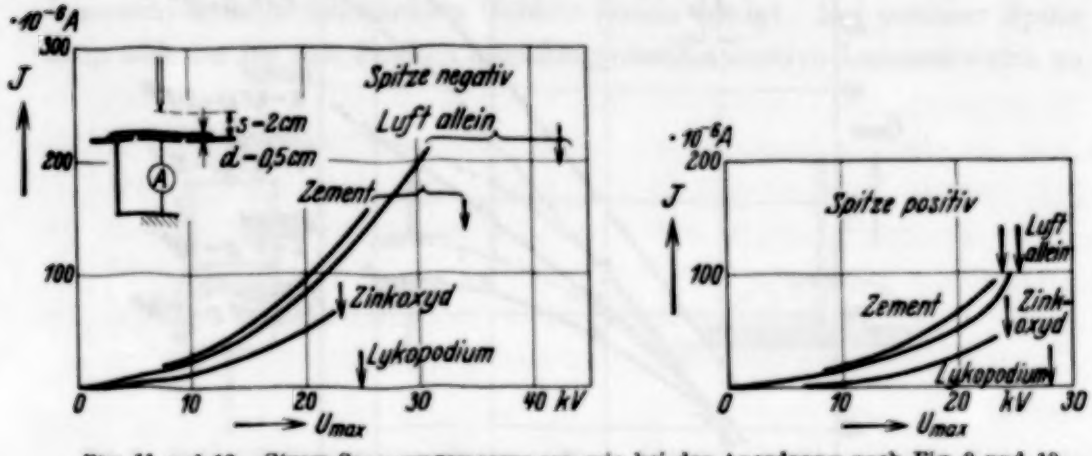


Fig. 11 und 12. Strom-Spannungsmessungen wie bei der Anordnung nach Fig. 9 und 10 und verschiedenen Stäuben.

dessen muß bei etwa gleicher Durchbruchspannung der Staubschicht die Gesamtspannung zur Erreichung der Funkenspannung größer werden.

Die Spannung an der Staubschicht kann man bei getrennter Leitfähigkeitsmessung einfach aus einer Strommessung bekommen. Da im stationären Zustand die Ströme i_1 und i_2 in beiden Dielektriken gleich i sind, so wird

$$\mathfrak{E}_2 = \frac{i}{\lambda_2}. \tag{4}$$

Daraus ergibt sich

$$U_2 = \frac{i}{\lambda_2} d_2. \tag{5}$$

Die Messung wurde nach Fig. 11 und 12 an einem ebenen Kreisausschnitt von 14 cm Durchmesser gemacht, der über einen Strommesser mit Erde verbunden ist. λ_2 ist durch Sonderversuch (s. oben) zwischen Ebenen nach Fig. 3 bestimmt. Quantitativ wird U_2 nicht richtig erfaßt, weil noch andere Einflüsse dazukommen, vor allem die Spitzenwirkung der Stäube[1]),

[1]) Wurden die Stauboberflächen etwas mit Wasser benetzt, so zeigte sich bei negativer Spitze meist kein so starker Abfall der Funkenspannung gegenüber reinem Luftdurchschlag, weil die Spitzenwirkung verringert ist.

und die Annahme des homogenen Feldes nur eine grobe Annäherung ist. Aber qualitativ ist nach Fig. 11 und 12 bei gleicher Gesamtspannung U die Teilspannung U_2 nach obiger Gleichung am geringsten bei Zement, dann folgt Zinkoxyd, dann Lykopodium. Die Funkenspannungen liegen bei etwa gleicher Durchbruchspannung der Staubschicht wieder umgekehrt bei Lykopodium am tiefsten und Zement am höchsten, wie es Fig. 9 auch zeigt[1]).

Graphit, das in Fig. 9 und 10 eine Ausnahmestellung einnimmt, kann bei seiner enormen Leitfähigkeit die Funkenstromdichte bereits durch seine Leitfähigkeit aufnehmen. Der Funkenspannungsverlauf ist auch so, wie wenn die Luftschlagweite einfach um die Staubschichtdicke verkürzt ist (gestrichelte Kurven in Fig. 9 und 10) nur um einen konstanten Betrag tiefer liegend, der durch die große Spitzenwirkung des in Tafeln spaltenden Graphitkristalls bedingt ist.

Versuche bei höheren Schlagweiten bis 10 cm geben das gleiche grundsätzliche Bild wie bei kleinen Schlagweiten[2]).

B. Inhomogenes Wechselfeld mit Raumladung. Im Wechselfeld zeigen die Funkenspannungen etwa den Verlauf der jeweils niedrigsten Werte bei negativer oder positiver Spitze im Gleichfeld, bei den besser leitenden Stäuben liegen sie noch bis zu 25% tiefer. Letzteres kommt wahrscheinlich durch eine erhöhte Spitzenwirkung der Stauboberfläche zustande. Im Gleichfeld wird nämlich auf die Stauboberfläche durch die unipolaren Ladungen und den elektrischen Wind ein Druck zur Ebene zu ausgeübt, beim Wechselfeld dagegen nicht. Die Staubteilchen lösen sich leicht von der Oberfläche ab und können durch die Gradientkraft zur Stelle größter Feldstärke wandern[3]).

C. Homogenes Gleichfeld ohne Raumladungen. Im homogenen Feld ohne Raumladungen ist λ_1 der Luft zunächst immer Null, infolgedessen ladet sich die Stauboberfläche auf das Ebenenpotential auf und $\mathfrak{E}_2$ der Staubschicht wird Null. Ist die Durchbruchfeldstärke der Luft erreicht ($\mathfrak{E}_D = \mathfrak{E}_2$), so beginnt eine Stoßaufladung der Stauboberfläche, die Ableitung durch die Leitfähigkeit der Staubschicht ist bei den geringen Aufladezeiten

---

[1]) Ein überschlägiger Versuch mit einer Elektrometersonde ergab die gleiche Reihenfolge für die Spannungsverteilung. — [2]) Ähnliche Versuche wurden auch mit festen Dielektriken, z. B. Ölleinen, Ölpapier, Hartpapier usw., gemacht und bestätigten das vorhergehende Bild. Bei Ölleinen auf einer Ebene z. B. erfolgte der Durchschlag bei negativer Spitze bei 27,3 kV gegenüber 41 kV ohne Elektrodenbedeckung (Schlagweite 2 cm). Der Strom ging auf die Hälfte zurück. Das dünne Ölleinen auf der einen Elektrode verschlechtert also die Isolierfähigkeit bedeutend und verbessert sie nicht etwa. — [3]) S. Franck, Phys. ZS. **34**, 214, 1933.

($\sim 10^{-8}$ sec) praktisch Null außer bei sehr hoher Leitfähigkeit der Stäube. Durch die Stoßaufladung wird das ursprüngliche Feld so gemildert, daß keine Teilentladung zwischen Luftelektrode und Stauboberfläche bestehen bleibt[1]). Ist die Ableitung durch die Staubschicht in größeren Zeiten ($\sim 10^{0}$ sec) fortgeschritten, so kann wieder Stoßaufladung einsetzen, und das Spiel sich fortsetzen. Der Vollfunke wird einsetzen können,

1. wenn die Feldstärke in der Staubschicht bei Stoßaufladung die Durchbruchfeldstärke der Staubschicht erreicht,

2. wenn die Leitfähigkeit der Staubschicht auch bei Stoßaufladung genügend Ableitung gestattet, so daß die Mindeststromdichte der Funkenentladung erreicht wird.

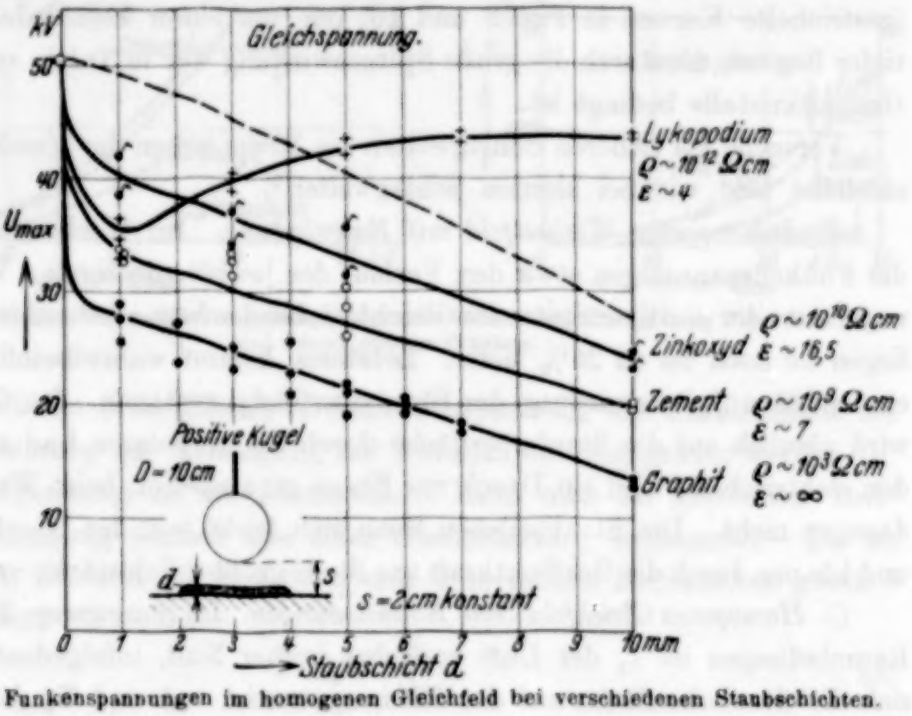


Fig. 13. Funkenspannungen im homogenen Gleichfeld bei verschiedenen Staubschichten.

Es kommt darauf an, welche Spannung eher erreicht wird. Bei den meisten Stäuben wird wie auch im Feld mit Raumladung zuerst die Durchbruchfeldstärke erreicht werden. Der Vollfunke wird durch die starke Feldkonzentration im Funkenkanal der Staubschicht (Spitzenwirkung) meist die Folge sein.

Fig. 13 zeigt die Versuchsergebnisse. Man sieht, daß der Einfluß der Leitfähigkeit gering ist, solange noch ein elektrischer Durchbruch in der

[1]) Man kann diese Teilentladungen vor dem Funkendurchbruch auch äußerlich sehen an dem gelegentlichen Herausschleudern von Staubteilchen aus der Stauboberfläche (Ionenaufprall), ohne daß Leuchterscheinungen zu beobachten sind.

Staubschicht stattfindet. Denn λ_2 hat bei genügend langsamer Spannungssteigerung an den Elektroden keinen Einfluß auf die Spannungsverteilung. Die gestrichelte Kurve gibt wieder den Verlauf ohne Staubschicht bei Verkleinerung der Schlagweite 5 um die Dicke d an.

Fig. 13 unterscheidet sich von Fig. 9 und 10 außerdem dadurch, daß der Einfluß der Staubschicht geringer ist, besonders bei negativer Kugel, weil mindestens immer die Durchbruchspannung der *ebenen* Elektrodenanordnung „Obere Kugel-Stauboberfläche" erreicht sein muß. Die Funkenspannungen liegen immer höher als dort, der Polaritätseffekt ist sehr gering.

D. Homogenes Wechselfeld ohne Raumladung. Die Funkenspannungen liegen hier außer bei Lykopodiumsporen nahe so wie bei Gleichspannung, meist 5 bis 10% höher. Das kann so gedeutet werden, daß bei den schlecht leitenden Stäuben die Aufladung der Stauboberfläche nicht in $^1/_{100}$ sec bei 50 Hz. durchgeführt ist. Die Feldstärke im Luftraum sinkt. Die Funkenspannung muß also größer werden. Auch bei Lykopodiumsporen ist die Funkenspannung zunächst höher als bei der niedrigsten Gleichspannung bei negativer Kugel. Das Wegfallen des Wiederanstieges ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß sich hier verstärkte Oberflächenbewegungen der Staubteilchen mit Spitzkegelbildung zeigen[1]).

III. Bewegte Stäube in Luft (Raumstäube).

Die Versuche bei bewegten Stäuben in Luft sind kritisch nach den vorhergehenden Versuchen bei Elektrodenstäuben zu bewerten. Denn im Staub-Luftgemisch befinden sich metallische Elektroden, und schon kleinste Staubmengen, die sich leicht auf den Elektroden besonders im Gleichfeld absetzen, können nach den vorhergehenden Versuchen außerordentlich großen Einfluß haben. Größere Staubschichten können sich wegen der Wirbelung der Luft und einer leichten Vibration der Elektroden nicht bilden. Der Elektrodeneinfluß ist am weitgehendsten beseitigt bei der Anordnung Spitze-Spitze, wo aber andererseits die Streuung groß ist[2]). Fig. 14 gibt Mittelwerte der Funkenspannungen bei allen Elektrodenanordnungen.

Zusammenfassend ist der Einfluß der Raumstäube auf die Funkenspannung gegenüber den Elektrodenstäuben außerordentlich gering. Im homogenen Feld wurde eine kleine Erhöhung, jedenfalls keine Erniedrigung, im stark inhomogenen Feld eine geringe Erniedrigung der Funkenspannung festgestellt. Beeinflußt, und zwar erhöht, wird durch den Staub hauptsächlich die *Streuung* der Meßwerte.

---

[1]) S. Franck, Fußnote 3 S. 333. — [2]) Versuche mit elektrodenlosen Entladungen, die hier noch besseren Aufschluß geben könnten, wurden nicht gemacht.

A. Homogenes Gleich- und Wechselfeld. Gleich- und Wechselspannung verhalten sich gleich, nur ist die Streuung bei Wechselspannung etwas geringer, wahrscheinlich wegen der geringeren Möglichkeit zur Staubablagerung an den Elektroden.

In Fig. 14a ist der Abfall der Funkenspannung mit wachsendem Staubgehalt[1]) der Luft bei Aluminium und Graphit auf deren Oberflächenwirkung

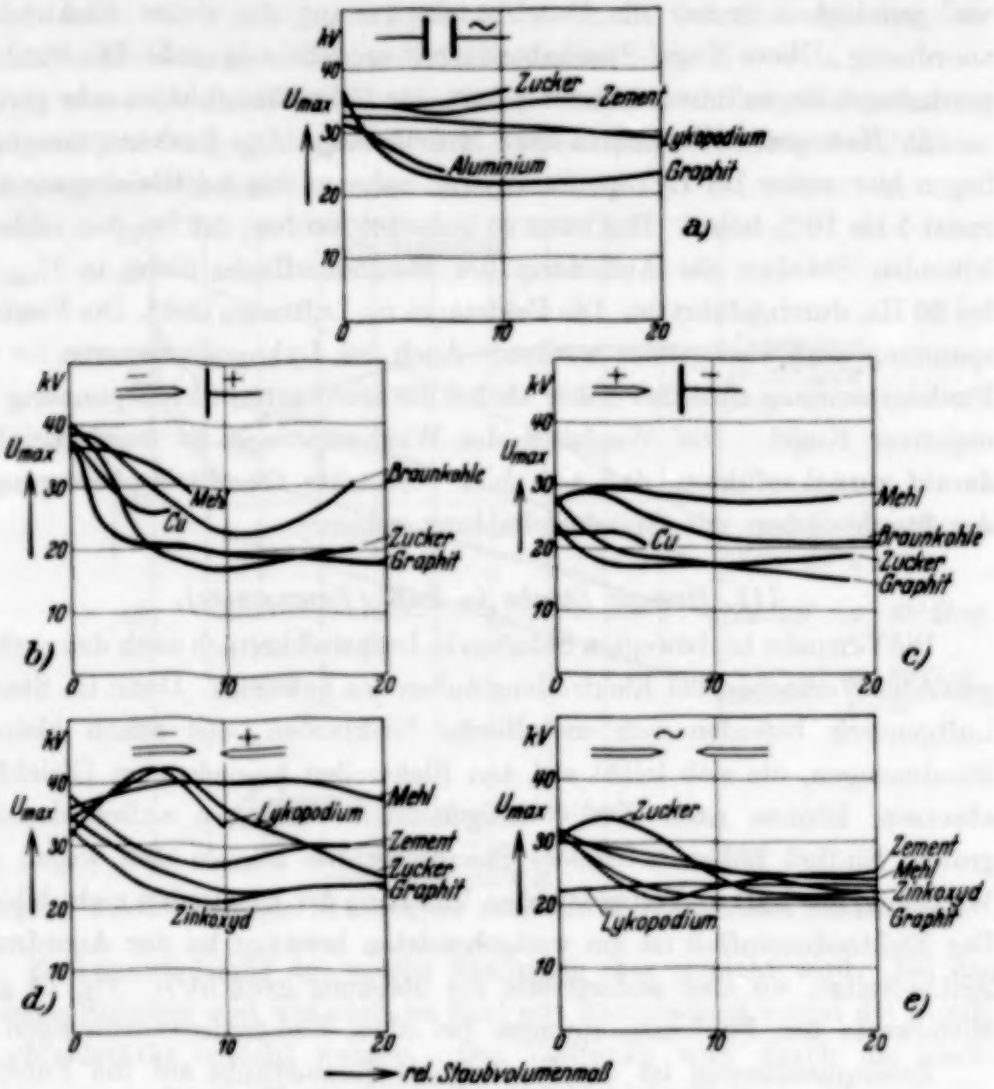


Fig. 14. Funkenspannungen bei bewegten Stäuben im homogenen oder inhomogenen Gleich- und Wechselfeld.

[1]) In Fig. 14 und 16 entsprechen der Einheit des relativen Staubvolumenmaßes 0,28 cm³ lose geschütteter Staub. Nach Tabelle 1 läßt sich damit der Staubgehalt in g/cbm angeben, wenn der Inhalt der Glaskugel mit 0,0028 cbm (~ 3 Liter) bekannt ist. Der Einheit des relativen Staubvolumenmaßes entsprechen bei Lykopodiumsporen z. B. $\frac{0{,}32 \cdot 0{,}28}{0{,}0028} = 32$ g/cbm, also immer die hundertfache Zahl des in Tabelle 1 angegebenen Gewichtes von 1 cm³ Staub.

(Spitzenwirkung) auf den Ebenen zurückzuführen. Die gleichbleibende Funkenspannung bei Lykopodium und Zucker deutet eher auf einen Anstieg der Funkenspannung, weil der Oberflächeneinfluß hier auch eine geringe Abnahme der Funkenspannung zur Folge haben müßte. Auch der geringe Anstieg bei Graphit bei höheren Staubdichten läßt darauf schließen. Jedenfalls tritt *keine Erniedrigung* der Funkenspannung ein, wie ein Versuch nach Fig. 15 mit herabfallendem, die Elektroden nicht berührenden Staub zeigt. Die Spannung wurde dicht unter der Funkenspannung in reiner Luft gehalten. Sowohl bei Graphit und Zinkoxyd wie bei Lykopodium fand kein Durchschlag statt.

Fig. 15. Herabfallender Staub zwischen ebenen Elektroden.

Das ist im raumladungsfreien Feld auch erklärlich. Bei geringen Staubdichten sind die Staubteilchenabstände so makroskopisch, daß das unverzerrte Feld die Ionenlawinen wie im reinen Luftfeld entstehen läßt. Bei größeren Staubdichten kann aber eine Anlagerung von Ionen an die Staubteilchen eine Bremsung, Feldverzerrung und damit höhere Funkenspannung bewirken.

B. Inhomogenes Gleichfeld. Es wurde sowohl die Anordnung Spitze-Spitze untersucht, die die geringste Elektrodenstaub-Beeinflussung erwarten läßt, als auch die Anordnung Spitze-Platte, die zur Feststellung des Polaritätseinflusses nötig ist.

Negative Spitze gegen Platte zeigt nach Fig. 14b mit wachsendem Staubgehalt einen stärkeren Abfall der Funkenspannung (bis auf die Hälfte des Wertes ohne Staub), bei schlecht leitenden Stäuben später wieder einen geringen Anstieg. Bei positiver Spitze dagegen bleibt nach Fig. 14c die Funkenspannung annähernd konstant. Die Streuung ist verhältnismäßig gering. Der Strom im Staub-Luftgemisch sinkt gegenüber reiner Luft höchstens um wenige Prozente, zum Teil gar nicht.

Bei Spitze-Spitze zeigt sich nach den Einzelwerten der Fig. 16 eine außerordentlich starke Streuung der Funkenspannungen. Nach Mittelwertsbildung in Fig. 14d könnte man solche Stäube unterscheiden, die mit zunehmender Staubmenge ein Maximum zeigen (kleine Dielektrizitätskonstante, geringe Leitfähigkeit), und solche, die ein Minimum zeigen (große Dielektrizitätskonstante, größere Leitfähigkeit).

Die Ergebnisse können so gedeutet werden, daß bei *negativer Spitze* gegen Ebene die negative Staub-Raumladung, die während der Funkenentwicklung ebenso wie eine positive Raumladung stehen bleibt, das Anodenfeld erhöht und die Anodenionisation schon bei niedrigeren Spannungen einleitet. Dazu kommt noch die Oberflächenstaubwirkung (Spitzenwirkung)

im gleichen Sinn. Bei *positiver Spitze* dagegen hat die Verstärkung des Kathodenfeldes wegen des starken positiven Ionisationsbereiches an der Spitze keinen entscheidenden Einfluß auf den Funken. Bei *Spitze-Spitze* tritt keine einheitliche Raumladung, dagegen unregelmäßige Molisierung auf, die wahrscheinlich der Grund für die starke Streuung ist. Die Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante wirkt vielleicht auf die Molisierung

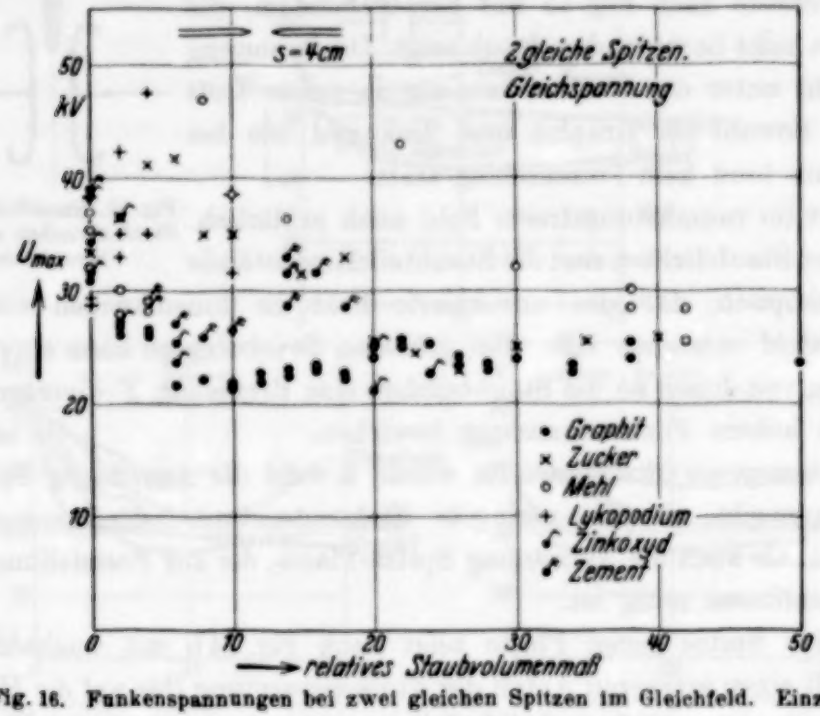


Fig. 16. Funkenspannungen bei zwei gleichen Spitzen im Gleichfeld. Einzelwerte.

der Staubteilchen verschieden ein, doch kann über die Unterschiede nach Fig. 14d nichts bestimmtes gesagt werden.

C. Inhomogenes Wechselfeld. Bei Spitze gegen Ebene liegen die Funkenspannungen etwa so wie bei positiver Spitze im Gleichfeld. Die Streuung ist ebenso wie dort verhältnismäßig gering.

Bei Spitze-Spitze tritt mit wachsender Staubmenge nur eine sehr geringe Erniedrigung der Funkenspannung nach Fig. 14e ein. Die Streuung ist etwas geringer als bei Gleichspannung.

Dieser Verlauf nach Fig. 14e wird wohl der wahrscheinliche Verlauf der Funkenspannung im inhomogenen Feld mit Raumstäuben sein, weil hier die Elektrodeneinflüsse und die starken Streuungen des Gleichfeldes wegfallen.

Zusammenfassung.

Es wird der Einfluß von Stäuben verschiedenster chemischer und physikalischer Beschaffenheit auf die Funkenspannung in Luft im homo-

genen und inhomogenen Gleich- und Wechselfeld untersucht, und zwar sowohl bei Stäuben, die auf Elektroden lagern (Elektrodenstäube), als auch bei Stäuben, die in Luft bewegt sind (Raumstäube).

Der Einfluß der Elektrodenstäube auch in geringer Menge überwiegt bei weitem den Einfluß der Raumstäube. Der bestimmende Parameter ist die Leitfähigkeit der Stäube.

Elektrodenstäube. Befindet sich auf einer Platte eine gleichmäßige Staubschicht und gegenuber, durch eine Luftschicht getrennt, eine Spitze oder Platte als zweite Elektrode, so wird die Stauboberfläche stetig (inhomogenes Feld) oder stoßweise (homogenes Feld) von der unbedeckten Elektrode je nach der Leitfähigkeit verschieden aufgeladen. Ist die Durchbruchfeldstärke der Staubschicht erreicht, dann entsteht in der Staubschicht eine Teilentladung mit einem Funkenkanal, der durch seine Spitzenwirkung das Feld entscheidend ändert und im allgemeinen den Vollfunken zwischen den Elektroden zur Folge hat. Die Feldänderung hat besonders bei negativer Spitze gegen staubbedeckte Ebene, die in der elektrischen Gasreinigung sehr häufig ist, durch das Entstehen einer positiven Staubspitze an der Ebene einen außerordentlichen Abfall der Funkenspannung gegenüber reiner Luft zur Folge. Die Funkenspannung fällt z. B. bei Lykopodiumsporen schon bei 2 bis 4 mm Staubdicke und 10 cm Luftschlagweite, also 2 bis 4% Staubdicke, auf etwa den dritten Teil derjenigen ohne Staubbedeckung ab.

Bei Stäuben mit großer Leitfähigkeit kann die nötige Funkenstromdichte bereits durch die Leitfähigkeit aufgenommen werden.

Raumstäube. Im homogenen Feld tritt eine kleine Erhöhung, jedenfalls keine Erniedrigung der Funkenspannung, im stark inhomogenen Feld eine geringe Erniedrigung ein. Beeinflußt, und zwar erhöht, wird hauptsächlich die Streuung der Meßwerte, die bei Wechselspannung etwas geringer ist als bei Gleichspannung.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für die Ermöglichung und der Gesellschaft der Freunde der Bergakademie Freiberg für Unterstützung der Arbeit gedankt. Sie wurde im Elektrotechnischen Institut der Bergakademie Freiberg ausgeführt. Herrn Prof. Dr. Brion danke ich für Anregungen.

Über die Struktur des Bandenspektrums des Quecksilberdampfes.

Von **S. Mrozowski** in Warschau.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 23. November 1933.)

Es wird versucht, den eigenartigen Charakter der Steubingschen Bande zu erklären, indem in dem Franckschen Potentialkurvenschema die Rotationsenergie berücksichtigt wird. Die Verschiedenheiten der Struktur der Steubingschen Bandenfolgen bei Veränderung der erregenden Wellenlänge werden durch die Abweichung der mittleren Rotationsenergie von der dem Temperaturgleichgewicht entsprechenden Maxwell-Verteilung hervorgerufen. Das Temperaturgleichgewicht wird während der Lebensdauer des angeregten Moleküls nicht erreicht, weil eine hohe Wahrscheinlichkeit dafür besteht, daß beim Stoß die Steubingsche Bande ausgelöscht wird, und weil diese Stöße die Lebensdauer stark herabsetzen. Die Betrachtungen erlauben alle Einzelheiten der Struktur der Steubingschen Bande zu erklären und die untersuchten Polarisationsverhältnisse in der Bandenfluoreszenz des Quecksilberdampfes zu deuten. Es wird gezeigt, daß der einfache Zusammenhang der Konvergenzgrenzen der Bandenfolgen mit der Dissoziationswärme des Moleküls im Normalzustand nicht besteht und daß die beiden Rayleighschen „core"- und „wing"-Serien dem $2\,{}^3P_1$-Molekülzustand zuzuschreiben sind.

Einleitung.

Die Emissions- und Absorptionsbanden des Quecksilberdampfes sind in denl etzten Jahren mehrmals Gegenstand von Untersuchungen gewesen. U. a. hat auch der Verfasser vor einigen Jahren verschiedene Versuche durchgeführt und nach einer mit den Ergebnissen der Experimente übereinstimmenden Erklärung des Mechanismus der entsprechenden Erscheinungen gesucht[1]). Das damals auf Grund der Untersuchungen erhaltene Schema der Energieniveaus des Quecksilbermoleküls (III) mußte aufgegeben werden, seitdem es sich herausgestellt hat, daß die Quecksilbermoleküle im Normalzustande entgegen meiner früheren Ansicht schwach gebundene Moleküle darstellen[2]). Was aber die Kritik meiner Arbeiten betrifft, die von ver-

[1]) S. Mrozowski, ZS. f. Phys. **50**, 657, 1928 (I); **54**, 422, 1929 (II); **55**, 338, 1929 (III); **60**, 410, 1930 (IV); **62**, 314, 1930 (V) und Phys. Rev. **36**, 1168, 1930 (VI); diese Arbeiten werden weiter im Text mit entsprechenden römischen Ziffern bezeichnet. — [2]) Davon, daß der Dissoziationswert von ungefähr 17 kcal/Mol nach der Formel von Gibson und Heitler zu unmöglich hohen Konzentrationen der Quecksilbermoleküle führt, hat mich schon im Jahre 1930 Herr Dr. G. Wolfsohn überzeugt. Später habe ich vorläufige Versuche nach der früher von mir benutzten Methode, aber bei konstantem Druck und bei Variation des Überhitzungsgrades durchgeführt, die für die Dissoziationswärme nahe bei Null liegende Werte ergeben haben. Bedauerlicherweise konnten diese Versuche nicht weiter verfolgt werden; es ist interessant, daß dasselbe Verfahren im Falle

schiedenen Seiten vorgenommen wurde, so ist nicht immer das Richtige getroffen worden, wie wir es z. B. u. a. in § 2 der vorliegenden Arbeit sehen werden. Seit dieser Zeit sind von verschiedenen Forschern viele neue Untersuchungen durchgeführt worden, die die Frage weitgehend geklärt haben, so daß das Quecksilberbandenspektrum in groben Zügen recht gut verstanden werden kann. Da die allgemeinen Gesichtspunkte bei der Konstruktion des Niveauschemas dieselben wie die früher vom Verfasser angenommenen geblieben sind, so ist vieles über den Mechanismus der Fluoreszenzerscheinungen Gesagtes (I bis V) mit ganz kleinen oder ohne Veränderungen auf das neue Schema übertragbar.

Das dem heutigen Stand der Forschung entsprechende vollständige Potentialkurvenschema ist in einem zusammenfassenden Bericht über kontinuierliche Gasspektra von Finkelnburg[1]) mitgeteilt worden. Dies Schema gibt die Lage der Banden (außer einer kleinen Modifikation, die in § 4 angebracht wird) recht gut wieder. Was aber die Struktur der einzelnen Banden betrifft, so ist sie nur in sehr groben Zügen verständlich; die bei der Deutung die meisten Schwierigkeiten bietende Bande ist die von Steubing entdeckte Fluktuationsbandenserie, die beim Übergang des Moleküls vom stark gebundenen 2^1P_1-Zustand zum Normalzustand emittiert wird.

In der vorliegenden Arbeit wird der Versuch gemacht, diese Schwierigkeiten zu überwinden, indem gezeigt wird, daß die Rotation der Moleküle einen wichtigen Faktor darstellt, der mitberücksichtigt werden muß, wenn die Einzelheiten des Baues der Quecksilberbanden verständlich sein sollen. In § 1 bis 3 wird die Struktur der Steubingschen Bande besprochen, in § 4 einige die übrigen langwelligeren Banden betreffende Fragen behandelt.

---

der Untersuchung der Absorption des gesättigten Dampfes zu annähernd gleichen Verdampfungswärmen für die Atome und die Moleküle geführt hat. Diese Tatsache scheint einen allgemeineren Charakter zu haben, wie man aus der Kurve von P. Pringsheim und A. Terenin (ZS. f. Phys. **47**, 330, 1928) und den Versuchen von A. Jabłoński und P. Pringsheim (ZS. f. Phys. **73**, 281, 1932) für schwach gebundene Na_2-Moleküle ersieht. Sie ist wahrscheinlich nach einer Bemerkung von W. Weizel (Handbuch der Experimentalphysik, Ergänzungswerk I, S. 285, 1931) durch die Verkürzung der Stoßdauer bei der Temperaturerhöhung zu erklären. Der gegen die Weizelsche Deutung von H. Kuhn und K. Freudenberg (ZS. f. Phys. **76**, 38, 1932) hervorgehobene Einwand beruht auf einem Irrtum, der davon stammt, daß die genannten Verfasser ausschließlich die sehr wenig wahrscheinlichen Zentralstöße betrachten. Aus dem letzten Grunde müssen alle ihre Rechnungen im Sinne des in § 1 der vorliegenden Arbeit Gesagten korrigiert werden, indem die Variation der Stoßdauer auch mitberücksichtigt sein muß.

[1]) W. Finkelnburg, Phys. ZS. **34**, 529, 1933. Was die in dieser Arbeit behandelten Fragen betrifft, sei auf die sehr vollständige Literaturübersicht dieses Artikels hingewiesen.

Da der Verfasser die Gleichheit der Struktur der drei Bandenspektren der Hg-, Cd- und Zn-Dämpfe gezeigt hat (V), treffen die in dieser Arbeit angegebenen Betrachtungen im Fall der beiden letztgenannten Spektren auch ohne Veränderung zu.

§ 1. Die allgemeine Struktur der Steubingschen Bande. Die Fluoreszenzbandenserien, die im Gebiet 2300 bis 2000 Å liegen und durch jede Spektrallinie von der Wellenlänge 2200 bis 1849 Å erregt werden, werden Steubingsche Banden genannt. Diese Bandenserien treten bei der Röntgenlumineszenz gar nicht (II) und bei elektrischer Anregung sehr schwach hervor, weil bei der relativ hohen Dampfdichte des Quecksilbers bei Stößen von langsamen Elektronen nur Quantenübergänge in der Umgebung des 2537 Å-Atomüberganges mit großer Ausbeute angeregt werden. Die den Steubingschen Fluktuationen entsprechenden Absorptionsbanden wurden von Kremenewsky[1]) auf der langwelligen Seite des die 1849 Å-Resonanzlinie umschließenden Gebietes bei 2110 bis 2039 Å aufgefunden. Die zwei vom Verfasser beobachteten Absorptionsbanden bei 2267 und 2247 Å (VI) stellen wahrscheinlich die Erweiterung der Kremenewskyschen Bandenserie nach langen Wellen hin dar.

Die Steubingsche Fluoreszenzbande hat einen eigenartigen Charakter, der sich darin äußert, daß jede Spektrallinie eine eigene Bandenserie anregt, die, was die Lage der Fluktuationen (die weiter als Teilbanden bezeichnet werden) betrifft, von den anderen Fluoreszenzbandenserien und auch von den Absorptionsbanden gänzlich verschieden ist. Je langwelliger die Erregung ist, desto kürzer wird die Fluoreszenzbandenserie, wobei ihre langwellige Grenze sich nach kurzen Wellen hin verschiebt (vgl. Fig. 4 in I). Diese Erscheinung habe ich, durch die Analogie mit der Na_2-Fluoreszenz geführt, folgenderweise zu erklären versucht (III, wobei die den heutigen Anschauungen entsprechenden Modifikationen angebracht seien): Die Absorption findet beim Stoß zweier normaler Quecksilberatome statt, z. B. im Zustand A (s. Fig. 1); es sind dann angeregte Moleküle vorhanden, die sich im $A'B'$- und allen energetisch niedrigeren Oszillationszuständen (was durch Stöße mit Atomen hervorgerufen wird) befinden. Die bei der Rückkehr zum Normalzustand emittierte Fluoreszenzbande besteht aus zwei Bandenserien, die den zwei Ästen der Condonschen Intensitätsparabel entsprechen (solche Bandenserien werden wir weiter Bandenfolgen nennen), wobei die beiden Bandenfolgen desto weniger Banden enthalten, je weiter nach langen Wellenlängen die Anregung erfolgt (je mehr also A nach C rückt).

[1]) N. Kremenewsky, ZS. f. Phys. **71**, 792, 1931.

Diese Erklärungsweise ist aber vom Verfasser etwas später als unrichtig erkannt worden (IV). Erstens muß die Fluoreszenzbande in zwei Bandenfolgen zerfallen, d. h. aber, daß die Schwingungsdifferenzkurve eine Unstetigkeit in der Mitte aufweisen müßte. Tatsächlich kann man in einigen Fällen Unstetigkeiten in der erwarteten Richtung finden, doch treten sie immer nur dann hervor, wenn es in dem betrachteten Gebiet auch zerstreute Funkenlinien gibt, so daß diese Unregelmäßigkeiten durch Beobachtungsfehler wahrscheinlich vorgetäuscht sind. Zweitens ist die Verschiebung der langwelligen Grenze verhältnismäßig sehr klein, dagegen läßt die Fig. 1 das entgegengesetzte erwarten. Drittens erhält man keine Erklärung der Verschiedenheit der Bandenfolgen bei Variation der Erregung. Deshalb ist auch anzunehmen, daß die besprochene Erscheinung einem ganz verschiedenen Mechanismus entspricht.

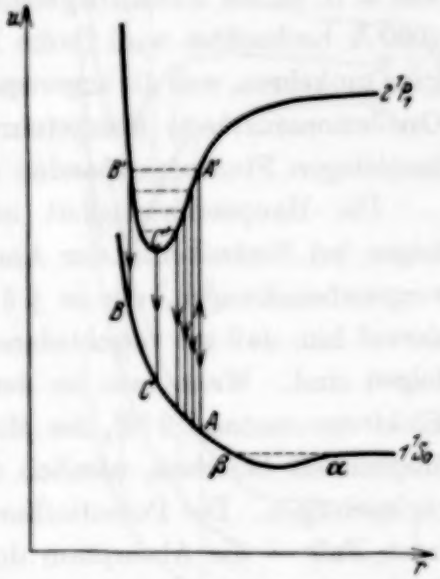


Fig. 1.

Die Fluoreszenzbandenserien, die einen einheitlichen Charakter haben, sind Bandenfolgen, die dem kernfernen Teil $A'C'$ der Potentialkurve entsprechen. Daß keine Spuren der zweiten Bandenfolge $B'C'$ in der Fluoreszenz gefunden werden, stammt wahrscheinlich davon, daß die kernnahen Teile der Potentialkurven sehr steil verlaufen, was erstens eine relativ sehr kurze Verweilzeit des Moleküls in den kernnahen Umkehrpunkten B' bedingt[1]), und zweitens mit einem sehr beträchtlichen Unscharfwerden der Teilbanden verbunden ist[2]). Jedenfalls ist die Abwesenheit dieser Bandenfolge eine Beobachtungstatsache, deshalb wird auch in den weiteren Betrachtungen der kernnahe Teil der Potentialkurven unberücksichtigt gelassen.

Was die Verteilung der Intensität in einer einzelnen Bandenfolge betrifft, so wird sie von der Lebensdauer des Quecksilbermoleküls im angeregten $2\,^1P_1$-Zustand und von der Stoßzahl abhängen. Wenn die Lebensdauer relativ sehr kurz ist, so wird nur die Reemission der eingestrahlten Spektrallinie in Form einer verschwommenen Teilbande $A'A$ beobachtet. Dies ist der Fall der Molekülresonanz, die wegen der Unstabilität des normalen Zustandes des Moleküls nur ein einziges Resonanzserienglied aufweist

[1]) F. W. Loomis u. S. W. Nile, Phys. Rev. **32**, 873, 1928. — [2]) H. Kuhn, ZS. f. Phys. **72**, 462, 1931.

(eventuell beim Übergang in das Gebiet der Stabilität $\alpha - \beta$ eine sehr enggelegene Resonanzserie darstellt; vgl. V, § 4). Da aber die Stoßzahl genügend groß sein muß, um die Absorption der erregenden Spektrallinie zu gewährleisten, so wird gleichzeitig die Reemission mit schwachen Spuren der ganzen Bandenfolge $A'A - C'C$ beobachtet [dies ist der Fall der Steubingschen Bande bei Anregung unterhalb 2000 Å, kleine Dampfdichte[1])]. Wenn die Lebensdauer des $2\,^1P_1$-Moleküls größer wäre, so würde sich die Intensitätsverteilung in der Bandenfolge ausgleichen (fast gar keine Reemission), was z. B. in der Steubingschen Bande bei Anregung im Gebiet 2200 bis 2000 Å beobachtet wird (hohe Dampfdichte, vgl. V), oder sie würde sich ganz umkehren, weil die angeregten Moleküle hauptsächlich in die niedrigsten Oszillationszustände übergeführt werden (dies trifft im Fall der relativ langlebigen Fluoreszenzbanden zu, s. unten § 4).

Die Hauptschwierigkeit ist mit der Verschiedenheit der Bandenfolgen bei Veränderung der Anregungsweise direkt verbunden. Die Konvergenzbeziehungen, die in § 2 besprochen werden, weisen ausdrücklich darauf hin, daß sie verschiedenen Potentialkurven entsprechende Bandenfolgen sind. Wenn man an der Zuordnung aller dieser Folgen an einem Elektronenzustand $2\,^1P_1$ des Moleküls festhalten will, so bleibt eine einzige Möglichkeit bestehen, nämlich die Rotationsenergie des Moleküls zu berücksichtigen. Die Potentialkurven der Fig. 1 entsprechen dem rotationslosen Fall — die Absorption des Lichtes erfolgt während eines zentralen Stoßes zweier normaler Atome. Da aber der zentrale Stoß sehr wenig wahrscheinlich ist, so werden in der Mehrzahl der Fälle rotierende Stoßmoleküle das Licht absorbieren. Je langwelliger die Erregung ist, desto größer muß die relative kinetische Energie der stoßenden Atome sein; dies ist aber gleichzeitig mit größerer mittlerer Rotationsenergie verbunden[2]). Bei der Lichtabsorption (eventuell Emission) kann sich die Rotationsquantenzahl nur um eine Einheit verändern, was im Fall eines so trägen Moleküls wie des Quecksilbermoleküls einer sehr kleinen Veränderung der Rotationsenergie entspricht. Deshalb werden auch die angeregten $2\,^1P_1$-Moleküle eine desto höhere Rotationsenergie haben, je weiter nach langen Wellenlängen die Erregung erfolgt, es werden also verschiedene Potentialkurven des oberen Elektronenzustandes während des Absorptionsaktes im Mittel erreicht.

Oldenberg[3]) hat das Franckschе Potentialkurvenschema durch die Berücksichtigung der Rotationsenergie vervollständigt. Die Potential-

[1]) M. Eliashevich u. A. Terenin, Nature **125**, 856, 1930. — [2]) Es ist auch die Erhöhung der Temperatur des gesättigten Dampfes zu berücksichtigen. — [3]) O. Oldenberg, ZS. f. Phys. **56**, 563, 1929.

kurven bei Molekülrotation entstehen aus den rotationslosen durch Addieren der Größe $\frac{p^2}{2\mu r^2}$, die die kinetische Energie der Rotation darstellt (p bezeichnet das Impulsmoment, μ die reduzierte Masse des Moleküls, r den Abstand der Atomkerne). In der Fig. 2 wurden die dem betrachteten Fall der beiden Zustände des Quecksilbermoleküls entsprechenden Kurven eingetragen, wobei die Kurven α und α', β und β' usw. gleichen Rotationsenergien entsprechen. Nach der oben gemachten Bemerkung findet die Absorption bei kleineren r-Werten im Mittel von höheren Potentialkurven des Normalzustandes statt, so daß die häufigsten Molekülübergänge bei Vernachlässigung der Energie eines Rotationsquants durch die Pfeile a, b, c dargestellt sind. Wenn man jetzt die Annahme macht, daß die Stöße mit den Quecksilberatomen das Molekül in verschiedene Oszillationszustände derselben Potentialkurve, nicht aber in eine andere Potentialkurve (z. B. nicht von β' in α' usw.) überführen können, so bekommt man bei den drei Anregungen a, b, und c in der Fluoreszenz drei verschiedene Bandenfolgen (Übergänge $\alpha' \to \alpha$, $\beta' \to \beta$, $\gamma' \to \gamma$, jeder wie in Fig. 1).

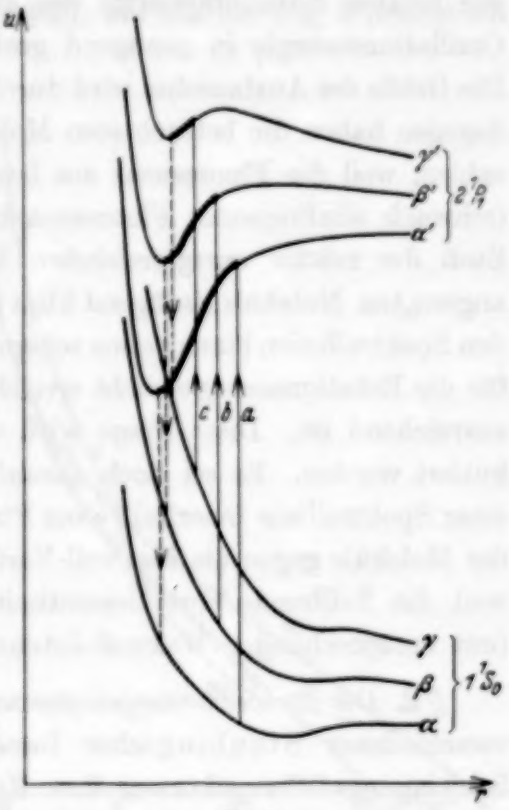


Fig. 2.

Es ist leicht zu bemerken, daß die erste Teilbande, die dem nichtschwingenden Zustand des angeregten Moleküls entspricht, sich bei höheren Rotationsenergien nach kurzen Wellenlängen verschieben muß (für einen gegebenen r-Wert sind die Differenzen $\beta - \alpha$, $\gamma - \beta$ den Differenzen $\beta' - \alpha'$, $\gamma' - \beta'$ gleich). Es wäre daher die Verschiebung der langwelligen Grenze der Steubingschen Bande als eine direkte Folge der Veränderung der Gleichgewichtslage der Kerne im rotierenden Molekül aufzufassen. Was die Größe der Abstandsveränderung der Kerne betrifft, so kann sie nicht aus der Verschiebung der ersten Teilbande berechnet werden, weil der ganze Verlauf der beiden Potentialkurven in Fig. 1 nicht bekannt ist.

Die oben über den Einfluß der Stöße gemachte Annahme scheint auf den ersten Blick sehr wenig wahrscheinlich zu sein. Es ist ganz klar, daß von der Erhaltung der Rotationsenergie während der vielen Stöße keine Rede sein kann[1]). Der Inhalt dieser Annahme ist darin zu erblicken, daß der Austausch der Rotationsenergie beim Stoß im Mittel klein ist im Vergleich zur totalen Rotationsenergie des angeregten Moleküls, daß dagegen die Oszillationsenergie in genügend großen Mengen abgegeben werden kann. Die Größe des Austausches wird durch die Temperatur des Dampfes bedingt, dagegen haben die betrachteten Moleküle abnorm hohe Rotationsquantenzahlen, weil die Fluoreszenz am langwelligen Ende der Absorptionsbande (schwach abklingendes Fluoreszenzbündel) erregt wird [Absorption beim Stoß der relativ energiereichsten Atome[2])]. Wenn die Lebensdauer des angeregten Moleküls genügend kurz ist auf was die Reemission der erregenden Spektrallinien hinzuweisen scheint, so wird das Temperaturgleichgewicht für die Rotationsenergie nicht erreicht, was für die oben angebene Deutung ausreichend ist. Diese Frage wird weiter unten (§ 3) noch eingehend diskutiert werden. Es sei noch darauf hingewiesen, daß bei der Absorption einer Spektrallinie innerhalb einer Fluktuationsbande die Rotationsenergien der Moleküle gegen die Maxwell-Verteilung teilweise homogenisiert werden, weil die Teilbande eine Gesamtheit gegeneinander verschobener Banden (mit entsprechenden Maxwell-Intensitäten) darstellt.

§ 2. Die Bandenkonvergenzgrenzen. Der Verfasser hat die Wellenlängen verschiedener Steubingscher Bandenfolgen ausgemessen und aus den Schwingungsdifferenzkurven ihre Konvergenzgrenzen bestimmt (I). Die Lage der Konvergenzgrenzen zweier Bandenfolgen wurde zu 2000 und 1950 Å gefunden. Die Schwingungsdifferenzkurven weisen einen linearen Verlauf von ungefähr 2170 Å nach kurzen Wellenlängen hin auf; die von Kremenewsky (l. c.) gefundene Kurve für die in Absorption beobachteten Fluktuationsbanden ist dagegen recht stark gekrümmt, woraus Kremenewsky geschlossen hat, daß ihre Konvergenzgrenze nahe bei 1849 Å liegt. Die Verschiedenheit dieser Ergebnisse ist auf Grund des Potentialkurvenschemas der Fig. 2 verständlich: die Absorptionsbanden stellen keine Bandenfolge dar, sie entsprechen verschiedenen Oszillationszuständen verschiedener Potentialkurven, deshalb ist es auch gar nicht verwunderlich, daß die $\Delta\nu$-Kurve eine Krümmung im Spektralgebiet aufweist, wo die

[1]) Vgl. z. B. die Diskussion dieser Frage bei O. Oldenberg, Phys. Rev. **37**, 194, 1931. — [2]) Deswegen ist auch nicht zu erwarten, daß die Überhitzung des Dampfes eine relativ starke Verschiebung des langwelligen Endes der Bandenfolge herbeiführen soll (bei konstanter Anregungsweise).

wahren Bandenfolgen (Fluoreszenzbanden) eine lineare Abhängigkeit zeigen. Die $\Delta\nu$-Kurven der Fluoreszenzbanden müssen sich aber mit der entsprechenden Absorptionsbandenkurve für die Wellenlängen der erregenden Strahlung schneiden, weil in dem Gebiet, wo die Erregung stattfindet, die Emissionsteilbanden mit den Absorptionsbanden annähernd zusammenfallen müssen. Das ist tatsächlich der Fall, wie aus der Fig. 3 ersichtlich ist; diese Figur stellt die $\Delta\nu$-Kurven für drei Fluoreszenzbandenfolgen (s. Fig. 5 in I; Cd-, Zn- und Al-Erregung; alle Kurven wurden auf Grund der neuen Auswertung alter Aufnahmen korrigiert) dar, wobei die Kremenewskysche Kurve eingetragen ist (Abs. — ausgezogene Kurve). Die Schnittpunkte liegen bei 2050 und 1980 Å, was den Wellenlängen der erregenden Strahlung fast ganz genau entspricht (der Mittelwert von 2064 und 2026 Å-Zn-Linien und die 1990 Å-Al-Linie nach I). Der wahrscheinliche weitere Verlauf der Absorptionskurve nach langen Wellen hin, wurde gestrichelt eingetragen; er wurde auf Grund zweier Tatsachen erhalten: erstens aus dem $\Delta\nu$-Wert für die beiden vom Verfasser gefundenen Banden 2267 und 2247 Å, und zweitens aus der Tatsache, daß $\Delta\nu_{abs.} \leqq \Delta\nu$ der Cd-Folge sein muß ($\leqq 170\ cm^{-1}$ bei 2144 Å).

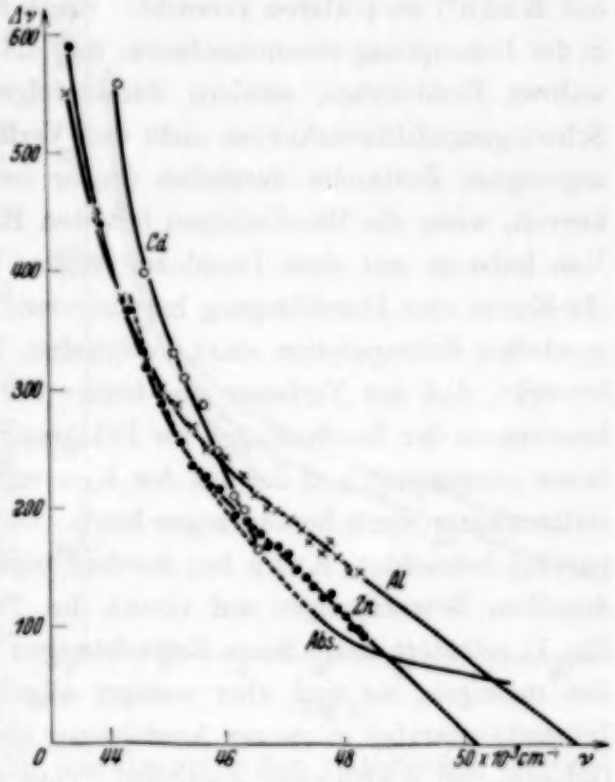


Fig. 3.

Nach langen Wellenlängen hin liegt die Absorptionskurve immer unterhalb der geradlinigen Teile der $\Delta\nu$-Kurven für die Fluoreszenzbandenfolgen, weil für eine gegebene Wellenlänge (also auch einen gegebenen Abstand r der Kerne) die Absorption immer nach den höchst gelegenen Potentialkurven führt. Je größer aber die Rotationsenergie, desto weniger stabil ist das Molekül, was mit starker Verkleinerung der Schwingungsquanten verbunden ist. Eine entsprechende Erscheinung wird auch in den Spektren des Cadmiums und Zinks beobachtet, wo die Absorptionskurven sehr tief unterhalb der Fluoreszenzkurven liegen.

Es ist von verschiedenen Seiten betont worden, daß die Steubingsche Bande dem $2\,^1P_1$-Zustand des Hg_2-Moleküls zuzuschreiben ist und die entsprechenden Bandenserien nach einer nahe der Resonanzlinie 1849 Å gelegenen Grenze (die Differenz soll die Dissoziationsarbeit des Moleküls im Normalzustand ergeben) konvergieren. Die Nichtübereinstimmung der in Fig. 3 extrapolierten Konvergenzgrenzen mit den theoretischen Erwartungen hat Kuhn[1]) zu erklären versucht. Seine Betrachtungen lassen sich kurz in der Behauptung zusammenfassen, daß die Fluoreszenzbandenserien keine wahren Bandenzüge, sondern Bandenfolgen sind und daß deshalb die Schwingungsdifferenzkurven nicht den Verlauf der Oszillationsquanten des angeregten Zustandes darstellen (außer im Fall ganz flacher Potentialkurven, wenn die Bandenfolgen mit den Bandenzügen identisch werden). Man habe es mit einer Pseudokonvergenz zu tun und es müsse in der $\Delta\nu$-Kurve eine Durchbiegung hervortreten, die die Ergebnisse der experimentellen Extrapolation stark verfälschen könne. Kuhn hat aber nicht bemerkt, daß der Verfasser viel früher die von ihm so genannte Pseudokonvergenz der Bandenfolgen zur Erklärung der Differenzen der vom Verfasser gemessenen und der aus den Konvergenzgrenzen berechneten Dissoziationswärmewerte herangezogen hat[2]). Der Verfasser hat die Intensitätsparabel betrachtet, Kuhn hat insofern einen Schritt weiter getan, als er dieselben Betrachtungen auf Grund des Potentialkurvenverlaufs (wie in Fig. 1) erläutert hat. Seine Betrachtungen sind im Grunde identisch mit den meinigen, sie sind aber weniger allgemein, da ich die Condonsche Intensitätsparabel in ganzer Ausdehnung (gequantelte und kontinuierliche Gebiete) und Kuhn einen speziellen Typus der Condon-Parabel (die einem beschränkten Typus von Potentialkurven entsprechen) betrachtet hat. Die von Kuhn festgestellte Pseudokonvergenz in vielen Bandenspektren kann also nicht als Beweis ihrer Kontinuität gelten, weil diese Erscheinung auch in den diskontinuierlichen Spektren zu erwarten ist (wenn Bandenfolgen emittiert werden).

Sehr wichtig ist die Frage, inwieweit die Durchbiegung die Konvergenzgrenzwerte verfälschen kann. Es scheint mir aus der Fig. 3 klar genug

---

[1]) H. Kuhn, ZS. f. Phys. **63**, 458, 1930. — [2]) Was ganz klar in III, § 4 und in V, § 4 ausgesprochen wurde. Es ist ein Irrtum, daß Kuhn bei der Diskussion meiner Arbeit von dem „Schwingungsquant von 590 cm^{-1}" spricht und daraus den Schluß zieht: „Hiermit fällt zugleich eines der wichtigsten Argumente" usw. (l. c. S. 472), weil die Fluoreszenzbandenserien als Bandenfolgen von mir gedeutet wurden. Auf andere Irrtümer der zitierten Arbeit von Kuhn sei nicht näher eingegangen, da sie nur in historischer Hinsicht Interesse bieten können.

hervorzugehen, daß nach einer anfänglichen Durchbiegung und einen recht langen geradlinigen Verlauf der Kurven eine sehr starke Umbiegung in der Nähe der ν-Achse in der Richtung nach ungefähr 54000 cm^{-1} (1849 Å) ganz unwahrscheinlich ist. Kuhn hat aber die Schwingungszahldifferenzen der Zn-Bandenfolge in Abhängigkeit von der Bandennummer aufgezeichnet; aus seiner Zeichnung sollte ersichtlich sein, daß der geradlinige Verlauf an dem kurzwelligen Ende der Bandenfolge noch nicht erreicht und die Kurve gekrümmt sei. Um die Frage zu klären, wurde in Fig. 4 dieselbe Kurve noch einmal aufgezeichnet, indem auch die entsprechenden $\Delta\nu$-Kurven für die durch Al- und Cd-Funken erregten Bandenfolgen eingetragen wurden. Daß am Ende die Zn- und Al-Kurven geradlinig verlaufen, ist leicht zu bemerken[1]); was die Kuhnsche Zeichnung betrifft, so wurde von ihm am Ende der Bandenfolge ein durch die Anwesenheit einer zerstreuten Funkenlinie gefälschter $\Delta\nu$-Wert (120 cm^{-1}) eingetragen und diesem Punkt ein abnorm hohes statistisches Gewicht zugeschrieben.

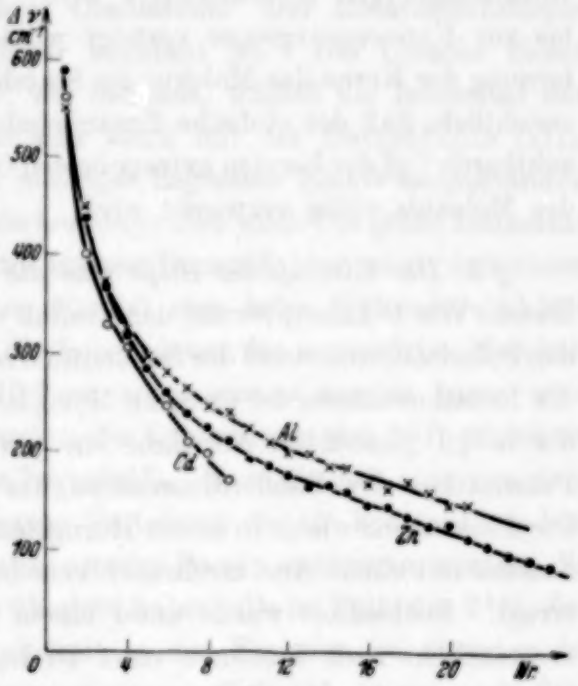


Fig. 4.

In der Fig. 4 ist die Verschiedenheit der drei Bandenfolgen und ihrer Konvergenzgrenzen ebenso stark ausgeprägt, wie in Fig. 3. Was den Zusammenhang der Konvergenzgrenzen mit der Dissoziationswärme des Moleküls im Normalzustand betrifft, so hat Finkelnburg (l. c.) darauf hingewiesen, daß die wahre Konvergenzgrenze nur die entsprechende Atomlinie (also in diesem Fall 1849 Å) darstellen kann. Die Bandenfolgen konvergieren scheinbar zu einer weiter im Ultraviolett gelegenen Grenze,

[1]) H. Hamada (Phil. Mag. **12**, 50, 1931) hat die Steubingsche Bande bei elektrischer Anregung beobachtet und eine schwache Krümmung der $\Delta\nu$-Kurve festgestellt. Es muß aber beachtet werden, daß die elektrische Anregung zur Emission einer Gesamtheit verschiedener übereinandergelagerter Bandenfolgen führt, von denen im kurzwelligsten Gebiet die den am schwächsten rotierenden Molekülen entsprechenden überwiegen. Deshalb muß auch die $\Delta\nu$-Kurve nach dem Konvergenzpunkt 1849 Å umbiegen.

nur so lange, bis nicht bei wachsender Kernentfernung die Lage des Minimums der $1\,^1S_0$-Potentialkurve überschritten wird; weiter biegt die $\Delta\nu$-Kurve nach dem 1849 Å-Punkt um. Wo aber diese Umbiegung stattfinden soll, ist wegen der Unkenntnis des ganzen Potentialkurvenverlaufs nicht bekannt, daher sind die Extrapolationen gar nicht dazu geeignet, die Dissoziationswärme zu bestimmen. Noch schlimmer wird die Sache, wenn die Rotationsenergie berücksichtigt wird; die Bandenfolgen können nicht bis zur Konvergenzgrenze verfolgt werden, weil bei einer gewissen Entfernung der Kerne das Molekül die Stabilität verliert. Es ist aus der Fig. 2 ersichtlich, daß der einfache Zusammenhang zwischen der aus dem beobachtbaren Teil der Banden extrapolierten Grenze und der Dissoziationswärme des Moleküls völlig verwischt wird.

§ 3. Der Einfluß der Stöße und die Polarisation der Steubingschen Bande. Wie bekannt, beruht der Einfluß der nicht auslöschenden Stöße auf den Polarisationszustand der Bandenfluoreszenz auf der Störung der Richtung der Rotationsachsen der erregten Moleküle[1]). Da diese Frage in Anbetracht der in § 1 gemachten Annahme ein gewisses Interesse bietet, wurde die Polarisation der Bandenfluoreszenz des Quecksilberdampfes untersucht. Die Fluoreszenz wurde in einem Horngefäß, das zur Regulierung des Dampfdruckes mit einem Ansatzröhrchen versehen war, mit unpolarisiertem Licht erregt. Beobachtet wurde unter einem rechten Winkel, indem das Fluoreszenzlicht nach Passieren eines Drehquarzkeiles und eines Glanschen Prismas mittels einer Linse auf dem Spalt eines kleinen Spektrographen gesammelt wurde. In der Steubingschen Bandenfolge konnten wegen der starken Absorption im optischen System nur die ersten 4 bis 5 langwelligen Teilbanden beobachtet werden (Expositionsdauer ungefähr 3 Stunden). Es hat sich ergeben, daß bei Zn- und Cd-Funkenerregung die Steubingsche Bande bei verschiedenen Dampfdrucken bis über eine Atmosphäre polarisiert und der Polarisationsgrad relativ hoch ist ($\geqq 5\%$). Ein ähnliches Resultat hat Sosnowski[2]) im Fall der entsprechenden van der Lingenschen Fluoreszenzbandenfolge des Cadmiumdampfes erhalten, indem er durch genaue Beobachtungen festgestellt hat, daß der Polarisationsgrad von der Dampfdichte in weiten Grenzen unabhängig ist.

Der hohe Polarisationsgrad der Steubingschen Bande und seine angenäherte Dampfdruckunabhängigkeit scheint auf den ersten Blick mit der Tatsache im Widerspruch zu sein, daß die ganze Bandenfolge aus der

---

[1]) P. Pringsheim, Handb. d. Phys. XXIII. 226, 1933. — [2]) L. Sosnowski, Acta Phys. Polonica **1**. 327, 1932.

Reemissionsteilbande nur durch Stöße entstehen kann. Mit dieser Frage ist eine andere unmittelbar verknüpft, die das Hervortreten der Reemission der erregenden Wellenlängen bis zu sehr hohen Drucken (besonders im Cd-Dampf) betrifft (vgl. § 1). Es folgt aus diesen Tatsachen, daß die Lebensdauer des angeregten Zustandes der Stoßzahl annähernd umgekehrt proportional ist, d. h. daß die mittlere Zahl N der nichtauslöschenden Stöße, die Überführungen in verschiedene Oszillations- und Rotationszustände bedingen, während der Lebensdauer konstant ist. Die Ursache dieser Erscheinung ist leicht zu finden; wie bekannt, wächst die Intensität der langwelligeren Fluoreszenzbanden sehr stark mit der Dampfdichte (III), was durch die nach energetisch niedriger liegenden Elektronenzuständen des Moleküls herabführenden Stöße hervorgerufen wird. Die große Intensität der langwelligen Banden bei relativ kleinen Dampfdichten zeigt, daß dieser Auslöschung (der Steubingschen Bande) eine hohe Wahrscheinlichkeit zugeschrieben werden muß. Da die Lebensdauer des ungestörten Molekülzustandes nicht kleiner als $2 \cdot 10^{-9}$ sec angenommen werden kann, wird schon bei mittelgroßen Dampfdrucken die Lebensdauer der $2\,^1P_1$-Moleküle durch diese auslöschenden Stöße begrenzt[1]). Es stellt sich eine von dem Dampfdruck annähernd unabhängige Verteilung ein (N konstant), indem nur diejenigen Moleküle die Steubingsche Bande emittieren werden, die eine relativ kleine Zahl der Stöße überlebt haben. Da im Falle des $2\,^1P_1$-Zustandes des Moleküls keine Dunkelzeit in der Emission zu erwarten ist (wahrscheinlich klingt die Fluoreszenz exponentiell ab), so ist nach dem in § 1 Gesagten das Hervortreten der Reemission und ihre Druckunabhängigkeit verständlich.

Was den Polarisationszustand betrifft, so muß die Frage etwas eingehender behandelt werden. Der Verfasser hat vor kurzem den Einfluß der Stöße auf den Polarisationsgrad P der Bandenfluoreszenz im Fall der sichtbaren Fluoreszenz des Joddampfes bei Heliumzusätzen eingehend studiert[2]) und eine Formel angegeben, die die Abhängigkeit der Größe P/P_0 (P_0 = Polarisationsgrad der Resonanzserie ohne Störung durch Zusammenstöße) von N (s. oben), K_0 dem Rotationsdrehimpuls des Moleküls und l der absoluten mittleren Veränderung von K beim Stoß, darstellt. Diese Formel (die ich explizite hier nicht hinschreiben werde) lautet

[1]) Es ist zu beachten, daß die angeregten Moleküle vergrößerte Wirkungsquerschnitte haben und deshalb die kinetischen Stoßzahlen mit ungefähr 5 bis 15 zu multiplizieren sind (was vom Verfasser im Falle der Jodmoleküle gezeigt wurde, s. Anm. 2 auf dieser Seite). — [2]) S. Mrozowski, Bull. Acad. Pol. (im Erscheinen).

$P/P_0 = f\left(\frac{l}{K_0} \cdot \sqrt{N}\right)$; sie wird auf Grund der Betrachtung gewonnen, daß durch die Stöße die anfängliche Einstellungsrichtung der Rotationsachsen der Moleküle gestört wird, indem bei jedem Stoß zum Vektor K ein, was die Richtung betrifft, unbestimmter Vektor l hinzuaddiert wird (daß alle Richtungen gleichberechtigt sind, wurde experimentell bewiesen, l. c.). In dieser Weise erhält man eine Brownsche Bewegung des Endpunktes des Vektors K im Vektorraume. was die Anwesenheit des Faktors $l \cdot \sqrt{N}$ erklärt. Diese Größe wird noch durch K_0 (den anfänglichen Wert von K) dividiert, weil in der Polarisation nur die relative Verschiebung, d. h. die Störung der Richtungseinstellung eine Rolle spielt.

Diese Theorie kann auf den Fall der Polarisation der Steubingschen Bande angewandt werden. Erstens deshalb, weil der angeregte Zustand des Hg_2-Moleküls, dessen Richtungseinstellung gestört wird, einen stark gebundenen Zustand darstellt (ganz ähnlich wie im Fall des Jodmoleküls). Zweitens muß l beträchtlich kleiner als K_0 sein, was im Fall der Jodfluoreszenz (Anregung mit der 5461 Å-Linie) erfüllt ist ($l/K_0 \sim {}^1/_4$), weil die Heliumatome beim Stoß nur einen kleinen Teil ihrer kinetischen Energie auf die schweren J_2-Moleküle übertragen können. Im Fall des Zusammenstoßes eines Hg_2-Moleküls mit einem Hg-Atom wird die im Mittel übertragbare Energie viel größer und es wird $l \sim K_m$, wo K_m den mittleren Rotationsdrehimpuls der Hg_2-Moleküle beim Temperaturgleichgewicht bedeutet. Auch wird die Oszillationsenergie in großen Portionen übermittelt, deshalb treten die ganzen Bandenfolgen mit einheitlicher Intensität hervor. Da aber K_0 für die angeregten Moleküle beträchtlich größer als K_m ist (was am Ende von § 1 bemerkt wurde), so kann angenommen werden, daß $l \sim K_0/2$ ist. Macht man noch die Annahme, daß der Polarisationsgrad der ungestörten Fluoreszenz des Hg-Dampfes (d. h. der Reemissionsteilbande bei extrem niedrigen Dampfdichten) dem im Joddampf gefundenen gleich ist ($P_0 = 10\%$ bei unpolarisierter Anregung), so findet man aus dem vom Verfasser durchgeführten Vergleich der experimentell und theoretisch erhaltenen Kurven (s. Fig. 3 der zitierten Abhandlung), daß $P/P_0 = 50\%$ für $0{,}4 \leqq \frac{l^2}{K_0} \cdot N \leqq 1{,}25$ ist. Daraus folgt $1{,}6 \leqq N \leqq 5$ (bei höheren P_0 wird N größer, bei größeren l dagegen kleiner), was die hohe Wahrscheinlichkeit des Auslöschungsvorganges zeigt.

Zum Schluß dieser Betrachtungen sei noch darauf hingewiesen, daß entgegen dem Ergebnis im Cd-Dampf im Fall der Steubingschen Bande eine schwache Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der Dampfdichte zu

erwarten ist, weil im Hg-Dampf bei kleinen Dichten die Reemission hervortritt (Anregung unterhalb 2000 Å), bei hohen dagegen nicht (oberhalb 2000 Å). Doch sind die Versuche des Verfassers zu wenig genau, um diese Frage beantworten zu können.

§ 4. Die langwelligen Banden. Kuhn[1]) hat die Bande 4850 Å und die von Lord Rayleigh gefundene „core"-Serie dem stark gebundenen $2\,^3P_0$-Molekülzustand, die 3350 Å-Bande und die Rayleighsche „wing"-Serie dem entsprechenden $2\,^3P_1$-Zustand zugeschrieben, wobei die beiden Banden von schwingungslosen Zuständen des Moleküls emittiert werden sollen. Finkelnburg (l. c.) hat darauf hingewiesen, daß diese Deutung nicht mit der Tatsache in Übereinstimmung ist, daß die „core"-Serie sich nicht an die 4850 Å-Bande direkt anschließt, sondern weit entfernt davon liegt. Deshalb hat er angenommen, daß die 4850 Å-Bande wie auch die „core"-Serie durch stark schwingende Moleküle emittiert wird. Mrozowska[2]) hat vor kurzem gezeigt, daß aus der Temperaturabhängigkeit der relativen Intensitäten der 3350 Å- und 4850 Å-Banden über die zur Überführung (von $2\,^3P_0$- in den $2\,^3P_1$-Molekülzustand) nötige kleinste kinetische Energie der stoßenden Atome von ungefähr 1,2 Volt geschlossen werden kann. Kuhn[3]) hat dies als eine Stütze für seine Zuordnung erkannt, doch muß darauf hingewiesen werden, daß dieses Ergebnis mit beiden Anschauungen im Einklang ist. Es kann daraus nur geschlossen werden, daß der Energieunterschied beider Potentialkurvenminima $\leqq 1{,}2$ Volt ist[4]).

Gegen die Finkelnburgsche Annahme spricht aber die Langlebigkeit des $2\,^3P_0$-Molekülzustandes: es ist schwer zu verstehen, warum die hohe Oszillationsenergie während der vielen Stöße erhalten bleiben soll und keine starken Banden der schwach oszillierenden Moleküle beobachtet wurden. Aus diesem Grunde scheint mir die die 4850 Å-Bande betreffende Kuhnsche Annahme die richtige zu sein; was aber die von Finkelnburg hervorgehobene Schwierigkeit betrifft, so ist sie in der Weise zu lösen, daß die „core"-Serie dem $2\,^3P_1$-Zustand zugeschrieben werden muß. Als die dem $2\,^3P_0$-Zustand angehörende Bandenfolge ist die von Volkringer[5]) im Gebiet 4024 bis 3685 Å gefundene anzusehen. Daß dem $2\,^3P_1$-Zustand zwei Bandenfolgen angehören sollen, ist nach den Betrachtungen von § 1 nicht verwunderlich, die Lage der Konvergenzgrenze der „core"-Serie ist mit den in § 2 festgestellten allgemeinen Regeln in Übereinstimmung. Es

[1]) H. Kuhn, ZS. f. Phys. **72**, 462, 1931. — [2]) I. Mrozowska, Acta Phys. Pol. **2**, 81, 1933. — [3]) Phys. Ber. **14**, 1160, 1933. — [4]) Vgl. die Betrachtungen von O. K. Rice, Phys. Rev. **37**, 1187, 1931; A. Jabłoński, ZS. f. Phys. **70**, 723, 1931. — [5]) H. Volkringer, Ann. d. Phys. **14**, 15, 1930.

muß nur auseinandergesetzt werden, ob die Zahl der Stöße genügend klein ist, damit das Temperaturgleichgewicht für die Rotationsenergie durch die $2\,^3P_1$-Moleküle während der Lebensdauer (die zweifellos beträchtlich größer als die der Steubingschen Bande ist) nicht erreicht wird. Die „core"-Serie wird aber bei relativ sehr kleinen Dampfdichten beobachtet (elektrische Anregung oder Anregung mittels der Resonanzlinie; im letzteren Fall werden $2\,^3P_0$-Atome, und erst dann $2\,^3P_1$-Moleküle gebildet, im ersten ist die Temperatur der Entladung hoch, so daß in beiden Fällen stark rotierende Moleküle entstehen können), die Stoßzahl ist also klein; dagegen wird die „wing"-Serie bei hohen Dampfdichten bemerkbar, was die Tatsache erklärt, daß sie annähernd zur Linie 2537 Å konvergiert (das Temperaturgleichgewicht ist erreicht). Im allgemeinen weist die im Vergleich zur Steubingschen Bande kleinere Schärfe der Teilbanden aller langwelligen Bandenfolgen auf die Tatsache hin, daß die mittlere Stoßzahl N (also auch die Lebensdauer) relativ größer ist.

Wenn das Temperaturgleichgewicht in der „core"-Serie nicht erreicht wird, so ist zu erwarten, daß die 3350 Å-Bande samt der „core"-Serie in der Fluoreszenz polarisiert erscheinen muß (die Bande 4850 Å muß wegen ihrer Langlebigkeit gewiß unpolarisiert hervortreten). Die Vorbedingungen für das Auftreten der Polarisation sind: a) kleine Dampfdichte, weil, obwohl es im Fall des $2\,^3P_1$-Zustandes nach $2\,^3P_0$ überführende Stöße gibt, auch umgekehrte Stöße auftreten, die bewirken, daß die Lebensdauer der Bande 3350 Å sehr beträchtlich ist[1]). Man muß deshalb die Beobachtungen bei kleinen Drucken durchführen, damit die Lebensdauer nicht durch Stöße verlängert sei. b) Die Anregung muß innerhalb der Bande stattfinden, weil z. B. bei „core"-Anregung hauptsächlich angeregte Atome gebildet werden, die erst durch Stöße die Bandenfluoreszenz anregen. Diese beiden Bedingungen sind gewissermaßen experimentell einander widersprechend, weil die Anregung innerhalb der Absorptionsbande 2540 Å nur bei relativ höheren Drucken hervortritt. Ich habe versucht, diese Frage zu beantworten, doch sind die Versuche erfolglos geblieben. Die Fluoreszenz wurde mit dem mittels eines Quarzprismas monochromatisierten Licht einer sehr stark gekühlten Quecksilberbogenlampe (25 Amp. Stromstärke, die Mitte der Resonanzlinie tritt selbstumgekehrt hervor) angeregt. Die Fluoreszenz, die unter einem rechten Winkel beobachtet wurde, war bei kleinen Dampfdrucken ($< 190^0$C) zu schwach, um photographiert werden zu können, bei mittleren ($190^0 < t < 230^0$) dagegen zog sich das Fluoreszenzbündel beim Eintrittsfenster

[1]) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 507, 1933.

immer mehr in eine Oberflächenfluoreszenz zusammen, es trat eine starke Polarisation des gesamten Bandenspektrums hervor, die aber von der inneren Reflexion des Fluoreszenzlichtes vom Eintrittsfenster stammte. Bei großen Dampfdichten wurde die Fluoreszenz mit dem durch eine Ammoniakwasserlösung gefilterten Zn-Funkenlicht erregt (die einzige in diesem Falle erregende Zn-Linie ist 2558 Å, weil die Lösung unterhalb 2400 Å eine starke Absorption aufweist); es wurden keine Spuren von Polarisation gefunden, was den Erwartungen völlig entspricht.

Bei Anregung im kurzwelligen Absorptionsgebiet (2200 bis 1850 Å) sind die Banden 2540, 3350 und 4850 Å unpolarisiert; die Bande 2345 Å tritt polarisiert hervor, doch ist der Umstand zu berücksichtigen, daß sie durch die langwelligen Ausläufer der ersten Steubingschen Teilbande überdeckt ist, so daß wahrscheinlich auch diese Bande unpolarisiert ist. Ob die vollständige Depolarisation der langwelligen Banden von der Einwirkung der vom $2\,^1P_1$-Zustand nach anderen Molekülzuständen hinabführenden Stöße herrührt[1]), oder durch die unmittelbare Dissoziation der $2\,^1P_1$-Moleküle in $2\,^3P_{0,1,2}$-Atome bei Stößen (oder durch die Energieabgabe an ein stoßendes Atom, was aber dasselbe bedeutet, weil in diesem Fall das Molekül auch dissoziieren muß) hervorgerufen wird, ist nicht zu entscheiden.

Für das liebenswürdige Interesse an dieser Arbeit möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Prof. C. Białobrzeski herzlichst danken.

Warschau, Institut für theoretische Physik der Universität.

[1]) Vor kurzem hat der Verfasser ein interessantes Beispiel einer polarisierten, durch Stöße erregten Jodbande 3460 Å gefunden (Acta Phys. Pol. **2**, 229, 1933). Die Zerstörung der Einstellungsrichtung der Moleküle ist also während der den Elektronenzustand verändernden Stöße nicht vollständig.

Über die Lichterregung im Wasserstoff-Kanalstrahl.

Von **R. Döpel** in Würzburg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 23. November 1933.)

I. Die Anregung eines Kanalstrahl-H-Atoms zur Balmer-Serie kommt durch direkte Anregung zustande. (Hebung eines Elektrons auf das entsprechende Energieniveau). — II. Es wird gezeigt, daß die Neutralisation eines Protons sehr wahrscheinlich strahlungslos erfolgt.

1. Problemstellung.

Bei der theoretischen Behandlung der Lichterregung durch Atomstoß geht man gelegentlich von einem vereinfachten Anregungsmodell aus. So denkt man sich z. B. die Anregung der Balmer-Linien beim Stoß von H-Kanalstrahlen auf irgendwelche „ruhende" Teilchen (H_2, He usw.) etwa auf folgende Weise: Ein rasch bewegtes Proton fängt sich ein Elektron ein, und dieses sendet dann beim Sprung zwischen den entsprechenden Energieniveaus die betreffenden Linien aus. Man macht diese Annahme, weil man sonst — beim Stoß von neutralen Atomen aufeinander — in sehr schwierige Wechselwirkungsrechnungen gerät[1]).

Zweck der vorliegenden Untersuchungen ist nun, experimentell zu prüfen, ob die Lichterregung beim Kanalstrahlstoß wirklich nach jenem Modell verläuft, oder ob sich jene Annahme in der Bedeutung eines idealisierten Rechenschemas erschöpft.

Experimentelle Fragestellung: Wird im H-Kanalstrahl die Balmer-Serie vorzugsweise beim Zusammenstoß von neutralen Teilchen mit dem „ruhenden" Gas oder bei der Neutralisation von Protonen angeregt? Anregungsleuchten oder Wiedervereinigungsleuchten?

2. Die Möglichkeiten der Lichterregung beim Kanalstrahlstoß.

Zunächst sind die verschiedenen Anregungsmöglichkeiten in bezug auf experimentell prüfbare Konsequenzen zu betrachten.

a) Lichterregung im Anschluß an eine Neutralisation. Hier sind zwei Fälle zu unterscheiden:

α) *Wiedervereinigungsleuchten unter Kaskadensprüngen.* Das eingefangene Elektron fällt stufenweise in den Grundzustand und sendet dabei die betreffenden Linien aus. Dann müßten sowohl die Intensitäten als auch die Verweilzeiten der einzelnen Serien bzw. Linien in bestimmtem Zusammenhang stehen. Diesbezügliche Intensitätsmessungen wurden von

[1]) Siehe W. Romberg, Ann. d. Phys. **18**, 515, 1933.

L. S. Ornstein und H. Lindeman[1]) im Geißler-Rohr ausgeführt. Bei reinem Wiedervereinigungsleuchten mit Kaskadensprüngen müßte natürlich die Zahl der Sprünge von einem Niveau gleich sein der Zahl der Sprünge nach diesem Niveau. Bezeichnet man mit P'_α, P'_β, P'_γ, H'_α, L'_2 die Sprungzahlen der entsprechenden Paschen-, Balmer- und Lyman-Linien, dann müßte also sein

$$v = \frac{P'_\alpha + P'_\beta + P'_\gamma + \cdots}{H'_\alpha + L'_2} = 1.$$

Gefunden wurde jedoch $v = 0{,}15$, woraus die Verfasser schließen, daß das Leuchten nur zum kleinen Teil der Wiedervereinigung zugeschrieben werden kann.

Im Kanalstrahl dürfte es kaum anders sein, da man die entsprechenden kanalstrahlspektroskopischen Verhältnisse weitgehend aus der Lichterregung mit langsamen Elektronen ableiten kann[2]), direkte Messungen liegen jedoch nicht vor.

Dagegen lassen sich die Abklingzeiten zur Prüfung heranziehen. Käme z. B. die Auffüllung des Anfangsniveaus von L_1 (langwelligste Lyman-Linie) nur durch Ausstrahlung der Balmer-Serie zustande, dann müßte seine Abklingzeit größer sein als die der Balmer-Linien. Experimentell ergibt sich aber gerade das Gegenteil [$T_{\text{Balmer}} = 1{,}8 \cdot 10^{-8}$ sec, $T_{\text{Lyman}} = 0{,}67 \cdot 10^{-8}$ sec[3])].

β) *Wiedervereinigungsleuchten unter Aussendung kontinuierlicher Spektren.* Die vorhergehenden Überlegungen sind nicht einschlägig, wenn die Emission von H_β z. B. so vor sich geht: ein Elektron springt von „außerhalb des Atoms" auf die Anfangsbahn von H_β (unter Emission einer Linie des entsprechenden „Ultrarotkontinuums) und nach Ablauf der Verweilzeit weiter unter Emission von H_β auf dessen Endbahn. Ob dieser Vorgang wirklich stattfindet, läßt sich jedoch direkt prüfen. Man braucht nur mit Hilfe eines elektrischen Feldes alle Protonen aus dem Kanalstrahl herauszuholen. Dann muß die Emission von H_β zunächst einmal abklingen (herrührend von den Atomen, die sich kurz vor dem Feld neutralisiert haben, deren Verweilzeit jedoch noch nicht beendet war, „Niveau 4") und im weiteren Strahlenverlauf in dem Maße wieder zunehmen, in dem eine neu erfolgte Ionisation die Möglichkeit neuer Neutralisation ergibt, außerdem müßte H_β in der Spur des abgelenkten Strahles auftreten. Bei H in H_2 überlagern sich etwa 50% „ruhender H_β-Intensität", bei H in He dagegen müßte der Effekt ganz rein auftreten.

---

[1]) L. S. Ornstein u. H. Lindeman, ZS. f. Phys. **63**, 15, 1930. — [2]) R. Döpel, Ann. d. Phys. **16**, 1, 1933. — [3]) W. Wien, ebenda **83**, 18, 1927.

b) Lichterregung durch direkte Anregung von neutralen Kanalstrahlatomen. Hier sind zwei Fälle zu unterscheiden:

α) Zusammenstoß mit ruhenden Atomen,

β) Anregung durch Sekundärelektronen.

Der letzte Fall ist aus Intensitätsgründen von vornherein unwahrscheinlich. Es bleiben also die Möglichkeiten $2\,a_\beta$ und $2\,b_\alpha$, zwischen denen man nach obigem experimentell entscheiden kann.

3. *Apparatur.*

Die Apparatur wurde schon früher beschrieben[1]), so daß ich mich an Hand einer Skizze auf das Prinzipielle beschränken kann:

Ein schmal ausgeblendeter Kanalstrahl passiert bei einem Gasdruck von ~ 0,05 mm ein kurzes elektrisches Feld und wird ohne Spektrographenspalt spektrographiert (Fig. 1). Jede Spektrallinie stellt dann ein Bild des

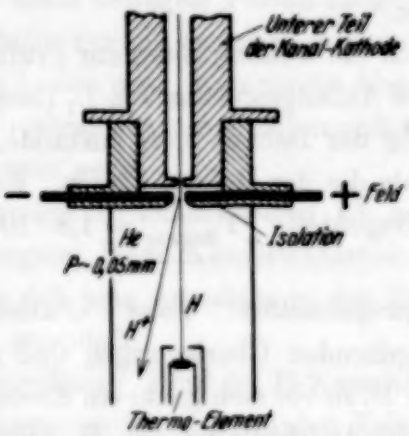


Fig. 1. Beobachtungsraum des Kanalstrahlrohres.

Kanalstrahlverlaufs in der betreffenden Farbe dar. Ein Thermoelement gestattet den Anteil der herausgenommenen Protonen zu bestimmen. Als anregendes Gas wurden H und He benutzt.

4. *Experiment.*

Um zu prüfen, ob die Apparatur den unter Annahme von Wiedervereinigungsleuchten zu erwartenden Effekt auch zeigen kann, wurden mehrere Aufnahmen mit $\{H + N\}$-Kanalstrahlen in He gemacht. N_2-Kanalstrahlen enthalten u. a. N_2^+-Ionen; werden diese durch ein Feld abgelenkt, so müssen auch die von ihnen emittierten Banden in der abgelenkten Spur auftreten; im unabgelenkten Strahl treten sie erst wieder auf, wenn sich neue Moleküle ionisiert haben. Fig. 2a zeigt zwei solche Aufnahmen mit

[1]) R. Döpel, Ann. d. Phys. **16**, 9, 1933.

und ohne Feld. Bei der Aufnahme mit Feld sieht man an den vom positiven N_2-Molekül ausgesandten Banden sowohl das abklingende Leuchten der Spur der geladenen Teilchen als auch die Schwächung und den Wiederanstieg der Intensität im unabgelenkten Strahl; dies Ergebnis entspricht also vollkommen dem unter 2 a, β beschriebenen Bild.

Dagegen ist an H_β von beiden Effekten keinerlei Andeutung zu sehen. Dasselbe gilt von Fig. 2 b H-Kanalstrahlen in H_2. Die Anregung der Balmer-Serie erfolgt also in keinem der beiden Fälle in der unter 2 a, β beschriebenen

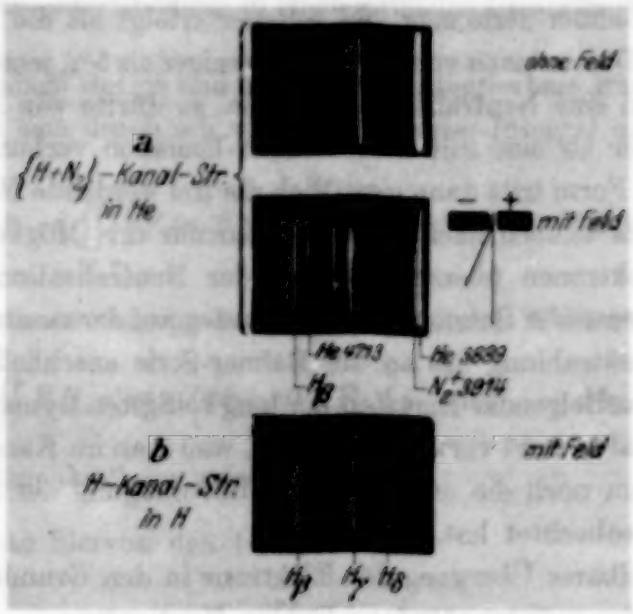


Fig. 2. Bei eingeschaltetem Felde wird N_2^+-Linie 3914 abgelenkt; sie tritt im Hauptstrahl allmählich in dem Maße wieder auf, in dem sich von neuem N_2^+ aus N_2 bildet. Ein ähnlicher Effekt müßte bei den H-Linien auftreten, wenn deren Träger vorher geladen gewesen wären; dort bleibt der Effekt aber aus.

Weise. Es bleibt also nur übrig, die durch das Experiment gegebene Grenze zu bestimmen, unter der die „Anregung im Anschluß an Wiedervereinigung" liegen muß. Diese Grenze ist dadurch gegeben, daß bei längerer Belichtungszeit die Linien so verbreitert werden (spaltlose Aufnahme eines 0,15 mm schmalen, jedoch in der Visionsrichtung 2 mm tiefen Volumens), daß sie eine dann eventuell auftretende schwache seitliche Spur überdecken würde. Aus den entsprechenden Belichtungszeiten ergibt sich dann die gesuchte Grenze.

5. *Ergebnis und Diskussion.*

a) Beim Stoß von H-Atomen auf H_2 oder He kommt die Balmer-Serie durch direkte Anregung zustande (Hebung des Leuchtelektrons, das dabei im Atomverband bleibt) durch Zusammenstoß mit einem „ruhenden Atom".

Die Anregung im Anschluß an eine erfolgte Neutralisation des Protons ist kleiner als 5% der direkten Anregung.

Das eingangs erwähnte, vereinfachte Anregungsmodell hat also lediglich die Bedeutung eines idealisierten Rechenschemas. Selbstverständlich ist damit nicht ausgeschlossen, daß die daraus abgeleiteten theoretischen Konsequenzen weitgehend mit der Erfahrung übereinstimmen; bei etwa auftretenden Diskrepanzen ist jedoch der Grund in erster Linie in einer zu weit gehenden Vereinfachung des Anregungsmodells zu suchen.

b) Der Vergleich der entsprechenden freien Weglängen zeigt[1]), daß die Emission der Balmer-Serie sehr viel seltener erfolgt als die Neutralisation eines Protons. Da nun nach vorstehendem weniger als 5% jener H_β-Emission im Anschluß an eine Neutralisation erfolgen, so dürfte von 1000 Neutralisationen weniger als eine mit einer Balmer-Emission verbunden sein.

In welcher Form tritt dann eigentlich die frei werdende Neutralisationsenergie auf? Es bleiben nach vorstehendem nur drei Möglichkeiten:

α) Die Elektronen überspringen bei der Neutralisation des Protons alle Anfangsniveaus der Balmer-Serie und landen auf der zweiten Bohrschen Bahn unter Ausstrahlung des an die Balmer-Serie anschließenden Kontinuums und darauffolgender Emission der langwelligsten Lyman-Linie. Diese Annahme muß aber wohl verworfen werden, weil man im Kanalstrahl weder jenes Kontinuum noch die entsprechende Bevorzugung der langwelligsten Lyman-Linie beobachtet hat.

β) Unmittelbarer Übergang des Elektrons in den Grundzustand unter Ausstrahlung des entsprechenden Lyman-Kontinuums. Die Gesamtintensität des Kontinuums mußte dann mehrere Größenordnungen größer sein als die Lyman-Linien, so daß es sich trotz der Dispersion der Beobachtung nicht hätte entziehen können. In Wirklichkeit wurde jedoch kein solches Kontinuum beobachtet.

γ) Als letzte Möglichkeit bleibt also nur der strahlungslose Übergang des eingefangenen Elektrons in den Grundzustand in Form eines *Stoßes zweiter Art. Diese Form des Neutralisationsvorganges muß also nach allem für die wahrscheinlichste gehalten werden.*

Herrn Prof. F. Harms, in dessen Institut die vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, bin ich für sein freundliches Interesse und die Bereitstellung der erforderlichen Institutsmittel zu bestem Dank verpflichtet.

[1]) Handb. d. Experimentalphys. Bd. 14.

Operatoren und Mittelwertsbildungen in der Wellenmechanik.

Von **E. Madelung** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 5. Dezember 1933.)

Es wird gezeigt, daß man die Operatorenmethode der Wellenmechanik als eine Methode zur Mittelwertsbildung in einer virtuellen Gesamtheit auffassen kann.

Eine beliebige stetige und quadratisch integrierbare Funktion in Raum und Zeit läßt sich durch ein vierfaches Fourier-Integral darstellen:

$$\psi(x,y,z,t) = \int_{-\infty}^{+\infty}\int\int\int F(\alpha,\beta,\gamma,\delta)\, e^{2\pi i(\alpha x+\beta y+\gamma z+\delta t)}\,\mathrm{d}\alpha\,\mathrm{d}\beta\,\mathrm{d}\gamma\,\mathrm{d}\delta,$$

oder mit Zusammenfassung von α,β,γ zu einem Vektor $\mathfrak{k}$ in der Form:

$$\psi = \iint F(\mathfrak{k},\nu)\, e^{2\pi i((\mathfrak{k}\mathfrak{r})-\nu t)}\,\mathrm{d}V_k\,\mathrm{d}\nu \quad (\mathrm{d}V_k = \mathrm{d}k_x\,\mathrm{d}k_y\,\mathrm{d}k_z) \tag{1}$$

als ein „Wellenpaket" im weiteren Sinne.

Bildet man hiervon den Gradienten

$$\mathrm{grad}\,\psi = 2\pi i \iint \mathfrak{k}\cdot F\cdot e^{2\pi i(\cdots)}\,\mathrm{d}V_k\,\mathrm{d}\nu,$$

so läßt sich dieser in der Form

$$\mathrm{grad}\,\psi = 2\pi i\,\bar{\mathfrak{k}}\,\psi$$

schreiben, wenn man $\bar{\mathfrak{k}}$ durch

$$\bar{\mathfrak{k}} = \frac{\iint \mathfrak{k} F e^{2\pi i(\cdots)}\,\mathrm{d}V_k\,\mathrm{d}\nu}{\iint F e^{2\pi i(\cdots)}\,\mathrm{d}V_k\,\mathrm{d}\nu} \tag{2}$$

definiert.

Diese Form (2) erinnert an bekannte Formeln zur Mittelwertsbildung. $F\cdot e^{2\pi i(\ldots)}$ spielt hier die Rolle der Gewichtsfunktion. $\bar{\mathfrak{k}}$ kann daher als ein nach bestimmter Vorschrift gebildeter Mittelwert von $\mathfrak{k}$ aufgefaßt werden. Da hierbei nicht über Raum oder Zeit integriert wird, sei er als „lokaler Mittelwert" bezeichnet.

Analog kann man jedem lokalen Mittelwert einer Funktion von $\mathfrak{k}$, ν, $\mathfrak{r}$, t einen linearen Differentialoperator zuordnen, z. B.

$$\bar{\mathfrak{k}}\,\psi = \frac{1}{2\pi i}\operatorname{grad}\psi,$$

$$\overline{k^2}\,\psi = -\frac{1}{4\pi^2}\Delta\psi,$$

$$\overline{[\mathfrak{r}\mathfrak{k}]}\,\psi = \frac{1}{2\pi i}[\mathfrak{r}\operatorname{grad}\psi],$$

$$\overline{[\mathfrak{r}\mathfrak{k}]^2}\,\psi = -\frac{1}{4\pi^2}\left(r^2\Delta\psi - (\mathfrak{r}\operatorname{grad}\psi) - (\mathfrak{r}\operatorname{grad}(\mathfrak{r}\operatorname{grad}\psi))\right),$$

$$\bar{\nu}\,\psi = -\frac{1}{2\pi i}\frac{\partial\psi}{\partial t}\quad\text{usw.}$$

Die Schrödinger-Gleichung

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta\psi + (E - V)\,\psi = 0$$

schreibt sich damit:

$$\frac{h^2\overline{k^2}}{2m} = E - V.$$

Setzt man nunmehr $h\bar{\mathfrak{k}} = \bar{\mathfrak{p}}$ (Impuls), so sagt die Gleichung aus, daß im lokalen Mittel der Energiesatz erfüllt sein soll.

Die Zeitgleichung

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta\psi - V\psi - \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\psi}{\partial t} = 0$$

wird mit $h\bar{\nu} = \bar{E}$

$$\frac{\overline{p^2}}{2m} = \bar{E} - V$$

ebenfalls ein gemittelter Energiesatz.

Es ist hierbei zu bemerken, daß im allgemeinen das durch (2) definierte $\bar{\mathfrak{k}}$ nicht reell ist, obwohl $\mathfrak{k}$ selbst als reell vorausgesetzt wurde. Daß der Mittelwert einer reellen Größe nicht reell sein soll, ist eine Härte, der man ausweichen kann, indem man den Imaginärteil streicht. Wir ergänzen die Vorschrift dementsprechend. Führen wir weiterhin die lokale Dichte $\psi\psi^* = \varrho$ ein, so wird:

$$\varrho\bar{\mathfrak{k}} = \frac{1}{4\pi i}(\psi^*\operatorname{grad}\psi - \psi\operatorname{grad}\psi^*),$$

wo wir unter $\bar{\mathfrak{k}}$ nunmehr den Realteil des früheren meinen. Damit kommen wir auf die bekannten Formeln. Die Berücksichtigung des Imaginärteils führt aus der Zeitgleichung zur Kontinuitätsformel.

Eine anschauliche Interpretation der Vorschrift zur Mittelwertsbildung ist naheliegend. Man muß zunächst beachten, daß es sich nur um die Darstellung einer virtuellen Gesamtheit handeln kann, also um ein Modell, das durch „Übereinanderkopieren" sehr vieler gleicher Systeme entstanden zu denken ist. In diesem Modell bilden die Massenpunkte einen „Schwarm". In jedem Punkte sind alle Bewegungsrichtungen und Geschwindigkeiten vertreten. Über diese wird gemittelt.

Wir können im statistischen Sinne von einem mittleren „geordneten" und einem „ungeordneten" Bewegungsanteil sprechen. Die kinetische Energie wird nicht durch $\overline{\mathfrak{k}}^2$, sondern durch $\overline{k^2}$ bestimmt. Bei allen klassischen Rechnungen (Eikonal) fehlt der ungeordnete Anteil.

Daß die Gewichtsfunktion Wellencharakter haben muß, ist fast selbstverständlich, nachdem für die Materie das Interferenzprinzip experimentell erwiesen ist. Es dürfte nicht schwer sein, durch induktive Betrachtungen zunächst die Mittelwertsformel (2) aufzustellen und über den Energiesatz zur Schrödinger-Gleichung zu gelangen.

Es wäre unberechtigt, wollte man das Wellenpaket als eine Gesamtheit geradliniger Bahnen auffassen. Man kann vielmehr ganz beliebig Kurven zur Zusammenfassung der Richtungsvektoren $\mathfrak{k}$ ziehen. Über Bahnkurven läßt sich daher gar nichts aussagen.

Daß der Energiesatz nur als im Mittel erfüllt gefordert wird, kann nicht stören, weil mehr experimentell nicht verbürgt ist. Zu beobachtbaren Größen kommt man ja erst durch Integration über den Raum. Hier wird er streng erfüllt. Auch die Nichtrealität der Mittelwerte stört dann nicht mehr, so daß es zweifelhaft ist, ob man überhaupt an ihr Anstoß zu nehmen braucht.

Die hier gegebene Darstellung kann für didaktische und vielleicht auch heuristische Zwecke nützlich sein. Mehr ist nicht beabsichtigt.

Bemerkungen zur Quantenmechanik des anharmonischen Oscillators.

Von **P. M. Davidson** in Swansea.

(Eingegangen am 10. November 1933.)

Die in einer Arbeit von Pöschl und Teller angegebene Berichtigung einer Formel von Morse ist selbst fehlerhaft. Die korrekte Richtigstellung wurde in einer Arbeit des Verfassers angegeben. Eine Eigenschaft, die Pöschl und Teller einer vom Verfasser nach der Wellenmechanik behandelten Potentialfunktion zuschreiben, ist infolge einer Zweideutigkeit in der Definition mißverständlich. — Die Quantelung der Bewegungen für die von Pöschl und Teller angegebenen interessanten Potentialfunktionen V_1 und V_2 wird zur Illustration des Problems nach der älteren Quantentheorie durchgeführt.

§ 1. Die interessante Arbeit von Pöschl und Teller[1]) enthält einige Fehler, auf die ich in diesen Paragraphen aufmerksam machen möchte.

Bei der Behandlung der Energieniveaus, die sich für die Morsefunktion[2]) ergeben, finden sie für den Faktor von n (oder von $n+\frac{1}{2}$) in B_n (d. h. für die gewöhnlich mit $-\alpha$ bezeichnete Konstante) einen falschen Ausdruck. Morse berücksichtigte die Rotation, indem er sein Potential V durch eine geeignete Abänderung in der Nähe der Gleichgewichtslage dem Potential $V+\frac{h^2 j(j+1)}{8\pi^2 m r^2}$ (welches wir das „gestörte" V nennen können) anschmiegte. Diese Methode würde für α einen richtigen Wert geben, falls die Krümmungen des abgeänderten und des „gestörten" Potentials bis einschließlich der mit $j(j+1)$ proportionalen Glieder übereinstimmten.

Ich habe nun darauf aufmerksam gemacht[3]), daß die Formel, die Morse für das geänderte V angibt, diese Forderung nicht erfüllt, und daß Funktionen, die der Bedingung genügen, für α eine Formel liefern, die mit der wohlbekannten Formel [in meiner Arbeit als Gleichung (5) zitiert] der allgemeinen Theorie des anharmonischen Oscillators in Einklang ist. Pöschl und Teller vernachlässigen in ihrer Rechnung (Fußnote auf S. 149—150, l. c.) einen wesentlichen Term und finden dadurch für α einen gänzlich falschen Ausdruck[4]).

---

[1]) G. Pöschl u. E. Teller ZS. f. Phys. **83**, 143, 1933. — [2]) P. M. Morse, Phys. Rev. **34**, 57, 1929. — [3]) P. M. Davidson, Proc. Roy. Soc. London (A) **135**, 459, März 1932. In der Arbeit von Pöschl und Teller, wo auf diese Arbeit in anderem Zusammenhang verwiesen wurde, ist das Zitat mit einem Druckfehler behaftet. — [4]) Die allgemeine Gleichung (5) kann mit den darin gebrauchten Bezeichnungen im Morse-Fall folgendermaßen geschrieben werden $a = -B_0\left(\frac{6B_0}{h\omega_0} - 3\sqrt{\frac{B_0}{D}}\right)$, wobei $B_0 = \frac{h^2}{8\pi^2 m r_0^2}$ ist.

Wie von Pöschl und Teller erwähnt, wurde in meiner Arbeit der rotierende Oscillator mit dem Potential $V = \frac{a}{r^2} + br^2$ nach der Wellenmechanik behandelt und als Beispiel gebraucht. Pöschl und Teller vergleichen diesen Fall mit zwei neuen interessanten Potentialfunktionen

$$V_1 = \frac{h^2\alpha^2}{8\pi^2 m}\left[\frac{\nu(\nu-1)}{\sin^2\alpha(r-r_0)} + \frac{\mu(\mu-1)}{\cos^2\alpha(r-r_0)}\right] \quad \left(0 \leqq \alpha(r-r_0) \leqq \frac{\pi}{2}\right)$$

und

$$V_2 = \frac{h^2\alpha^2}{8\pi^2 m}\left[\frac{\nu(\nu-1)}{\mathfrak{Sin}^2\alpha(r-r_0)} - \frac{\mu(\mu+1)}{\mathfrak{Cos}^2\alpha(r-r_0)}\right],$$

wobei α eine reziproke Länge, μ und ν zwei Zahlen > 1 sind. Sie beschränken sich dabei auf den Fall $j(j+1) = 0$. Jedes der drei Potentiale (V, V_1, V_2) hat die Eigenschaft, daß man in ihnen einen Parameter variieren kann (z. B. a in meiner Funktion), ohne daß sich dabei die Abstände der Energieniveaus ändern. Die Verfasser führen eine Größe $\Delta r(V)$ ein und zeigen, daß in den Kurvenscharen, die man auf solche Weise aus V_1 und V_2 erhalten kann, diese Größe für die verschiedenen Kurven der Schar etwas verschieden ist; sie behaupten aber, daß $\Delta r(V)$ in allen Kurven $V = \frac{a}{r^2} + br^2$ mit konstantem b dieselbe Funktion bleibt. Wir müssen uns nur darüber klar sein, was unter V in $\Delta r(V)$ zu verstehen ist. Wie ich sofort zeigen werde, haben die Kurven dieser Schar (wie auch die aus V_1 und V_2 erhaltenen Kurvenscharen) die Eigenschaft, daß die Höhen des n-ten Energieniveaus über dem Minimum in den verschiedenen Kurven noch etwas verschieden sind. Wir müssen uns deshalb entscheiden, ob wir unter $\Delta r(V)$ für ein bestimmtes V die Breite der Kurve verstehen wollen in einer Höhe, die relativ zum Minimum oder relativ zu den Energieniveaus festgelegt ist, und müssen dann V dementsprechend definieren. Anscheinend benutzen Pöschl und Teller $\Delta r(V)$ ohne Unterscheidung in beiden Bedeutungen. Bei Behandlung von V_1 und V_2 wenden sie die zweite Definition an, wie aus ihren Fig. 2, 3, 4, 5 hervorgeht; für Fig. 3 ist z. B. im Text angegeben, daß darin $\Delta r(V)$ als Funktion von V dargestellt wird[1]); geht man aber von dieser Definition aus, so ist der Unterschied, den sie zwischen den aus V_1 und V_2 gewonnenen Kurvenscharen einerseits und der Schar $V = \frac{a}{r^2} + br^2$ (mit konstantem b) andererseits machen, in Wirklichkeit nicht vorhanden.

[1]) Nur wenn man diese zweite Definition annimmt, können V_1 und V_2 für V in $\Delta r(V)$ gesetzt werden. Um $\Delta r(V)$ als Funktion von V nach der ersten Definition darzustellen, müßte man die Kurven in Fig. 3 (und Fig. 5) so verschieben, daß sie für $\Delta r = 0$ zusammenfallen.

$\Delta r(V)$ ist für ein gegebenes V in keiner der drei Scharen konstant. Nach der ersten Definition, die in vielen Punkten den interessanteren Vergleich bietet, ist die Unterscheidung richtig; wenn die Verfasser sich konsequent an diese Bedeutung von $\Delta r(V)$ gehalten hätten, würden ihre Behauptungen zu Recht bestehen. Nach der zweiten Definition kann man von der Funktion $\Delta r(V)$ nur dann sagen, daß sie in einer Kurvenschar ungeändert bleibt, wenn die Breite in dem n-ten Energiezustand stets dieselbe ist, und wir werden für die aus $V = \frac{a}{r^3} + br^2$ gewonnene Schar zeigen, daß in ihr diese Bedingung nicht erfüllt ist.

In meiner Arbeit wurden die Breiten der Kurven nicht besprochen; trotzdem kann das gewünschte Resultat aus meiner Formel (14), l. c., leicht entnommen werden. [Man kann statt (14) auch die Gleichungen benutzen, die kurz vor dem Ende der Arbeit stehen und aus denen (14) als ein Spezialfall hervorgeht]. Setzen wir in (14) $j(j+1) = 0$, so sehen wir, daß die Eigenwerte von

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \varrho^2} + \frac{1}{h B_0}\left\{E - \frac{k}{4}\left(\varrho - \frac{1}{\varrho}\right)^2\right\} F = 0$$

$\left(\text{es sind } \varrho = \frac{r}{r_0},\ B_0 = \frac{h}{8\pi^2 m r_0^2},\ k = \frac{h\omega_0^2}{4B_0}\right)$, durch

$$\frac{E}{h} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\omega_0 + \frac{B_0}{2K^2}\left\{(1+K^2)^{1/2} - 1\right\} = \left(n + \frac{1}{2}\right)\omega_0 + \frac{B_0}{4} + \cdots$$

gegeben sind. Dabei ist $K = \frac{2B_0}{\omega_0}$; ω_0 bleibt konstant, wenn kB_0 konstant gehalten wird.

Da die Differenz Δr der Wurzeln von $Lr^2 + M + \frac{N}{r^2} = 0$ durch $(\Delta r)^2 = -\frac{M}{L} - 2\sqrt{\frac{N}{L}}$ gegeben ist, wird

$$\Delta r = \left[\frac{2(n+\frac{1}{2})h}{\pi^2 m \omega_0}\left\{1 + \frac{\sqrt{1+K^2}-1}{4K(n+\frac{1}{2})}\right\}\right]^{1/2}$$
$$= \left(\frac{2h(n+\frac{1}{2})}{\pi^2 m\omega_0}\right)^{1/2}\left(1 + \frac{B_0}{8\omega_0(n+\frac{1}{2})} + \cdots\right).$$

Man sieht, daß bei konstantem ω_0 in der Schar die Kurvenbreite beim n-ten Energieniveau entsprechend der Veränderung von B_0 ein wenig variiert.

Man kann diese Tatsache auch folgendermaßen ausdrücken: Wir schieben die Kurven $\frac{k}{4}\left(\varrho - \frac{1}{\varrho}\right)^2$ mit konstantem ω_0 um kleine Beträge

hinaus oder hinunter, derart, daß die Energieniveaus für die verschiedenen Kurven der Schar zusammenfallen, genau so, wie die Niveaus für V_1 und V_2 in den Fig. 2 und 4 von Pöschl und Teller. Das kann geschehen, indem man für das Potential $V = \frac{k}{4}\left(\varrho - \frac{1}{\varrho}\right)^2 - \frac{B_0 h}{2K^2}\{1 + K^2)^{1/2} - 1\}$ schreibt. Trägt man die so definierten V-Kurven[1]) als Funktion von r auf, so bekommen wir eine Schar, in der die Energieniveaus, die jetzt $(n + \frac{1}{2})\, h\omega_0$ sind, zusammenfallen. Die Breite in der Höhe V ist

$$\left(\frac{2V}{\pi^2 m \omega_0}\right)^{1/2}\left(1 + \frac{h B_0}{8V} + \cdots\right), \qquad \text{(I)}$$

und dies variiert offenbar für die verschiedenen Kurven der Schar. Würde man daher für diesen Fall eine den Fig. 3 und 5 analoge Darstellung wählen, so würden die Kurven nicht zusammenfallen, wie es bei Pöschl und Teller nahegelegt ist. Der Kurvenschar kann man noch die „harmonische" Funktion $V = k(\varrho - 1)^2$ anschließen; sie hat dieselben Energieniveaus. Die Breite in der Höhe V ist für sie durch das erste Glied von (I) gegeben.

§ 2. Da der Gegenstand der Arbeit von Pöschl und Teller der Vergleich der Wellenmechanik mit der älteren Quantentheorie ist, wird es von Interesse sein, hier für die Potentiale V_1 und V_2 die halbzahlige Quantelung nach der älteren Quantentheorie durchzuführen. Nach $(n + \frac{1}{2})h = \oint \sqrt{2m(E - V)}\,\mathrm{d}r$ bekommen wir für $V = \frac{k}{4}\left(\varrho - \frac{1}{\varrho}\right)^2$ natürlich den Wert $E = (n + \frac{1}{2})\, h\omega_0$. Analog erhält man für V_2

$$\left(n + \frac{1}{2}\right) h = \oint \sqrt{2m}\,\sqrt{E - \frac{h^2\alpha^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\nu(\nu-1)}{\mathfrak{Sin}^2\alpha(r - r_0)} - \frac{\mu(\mu+1)}{\mathfrak{Cos}^2\alpha(r - r_0)}\right)}\,\mathrm{d}r.$$

Die Integration kann auf komplexem Wege durchgeführt werden. Man setzt $y = \mathfrak{Cos}\, 2\alpha\,(r - r_0)$ und kann dann in der y-Ebene auf dem unendlich großen Kreis und außerdem auf Kreisen um die Punkte $y = 1$ und $y = -1$ integrieren. Man erhält so

$$E = -\frac{\alpha^2 h^2}{8\pi^2 m}\{-\sqrt{\mu(\mu+1)} + \sqrt{\nu(\nu-1)} + 1 + 2n\}^2.$$

---

[1]) Gleichzeitig kann man die Kurven um einen beliebigen Betrag seitlich verschieben; dies wird die Energieniveaus selbstverständlich nicht beeinflussen. So kann man etwa in den Minima aller Kurven die r-Werte gleichsetzen und R nennen. B_0 ist in (I) natürlich durch das ursprüngliche r_0 und nicht durch R festgelegt.

Betrachten wir eine Kurvenschar, für die $\sqrt{\mu(\mu+1)} - \sqrt{\nu(\nu-1}-1$ konstant ist, so sehen wir, daß alle Kurven dieser Schar dieselben Energieniveaus haben. [Man beachte, wie das Ergebnis von dem wellenmechanisch gewonnenen abweicht[1]).]

Für V_1 machen wir die Substitution $y = \cos 2\alpha\,(r - r_0)$ und erhalten

$$E = \frac{\alpha^2 h^2}{8\pi^2 m}\left(\sqrt{\mu(\mu-1)} + \sqrt{\nu(\nu-1)} + 1 + 2n\right)^2.$$

Hier müssen wir Scharen mit konstantem $\sqrt{\mu(\mu-1)} + \sqrt{\nu(\nu-1)} + 1$ betrachten.

Da diese Ausdrücke als rein algebraische Folgerungen aus $(n + \frac{1}{2})\,h = \oint \sqrt{2m\,(E-V)}\,\mathrm{d}r$ angesehen werden können und somit auch für nicht ganzzahlige n-Werte gültig sind, folgt, daß in allen drei Kurvenscharen (V mit konstantem b, V_1 mit konstantem $\sqrt{\mu(\mu-1)} + \sqrt{\nu(\nu-1)} + 1$ und V_2 mit konstantem $-\sqrt{\mu(\mu+1)} + \sqrt{\nu(\nu-1)} + 1$) eine in beliebiger Höhe gezogene Horizontale von jeder Kurve einer Schar ein Gebiet abschneidet, für das $\oint p\,\mathrm{d}\,q$ denselben Wert hat; die Breiten der Kurven einer solchen Schar sind für eine gegebene Horizontale gleich und ihre Minima liegen auch in gleicher Höhe.

Schließlich wird es vielleicht noch von Interesse sein, die wellenmechanische Näherungsformel von Fues[2]) auf den Gegenstand anzuwenden. Formt man die Fuessche Gleichung (70), l. c., etwas um, so erhält man, wie man leicht sieht, für $j(j+1) = 0$ die Energieniveaus der Kurve $V = A + k\,\xi^2\,(1 + a\,\xi + b\,\xi^2 + \cdots)$ über dem Minimum A, wenn man zur Größe $\frac{h^2}{8\pi^2 m r_0^2}\left(\frac{3}{8}b - \frac{7}{32}a^2\right)$, die wir C nennen wollen, eine Potenzreihe von[3]) $n + \frac{1}{2}$ addiert, die in meiner Arbeit, l. c., als E_v bezeichnet wurde. Mit anderen Worten: nennen wir E_v die Schwingungsenergie, so ist C der Betrag, um den das Minimum der Kurve tiefer liegt als das Niveau, von dem aus die eben definierte Schwingungs-

[1]) Es darf erwähnt werden, daß man mit dieser Art der Quantelung für die Rosen-Morse-Funktion dieselben Energieniveaus findet, die Rosen und Morse in ihrer Arbeit (Phys. Rev. **42**, 210, 1932) nach der Wellenmechanik erhalten [Gleichung (6c) von Rosen und Morse], mit dem einzigen Unterschied, daß dort $4C - g$ durch $4C$ ersetzt werden muß. — [2]) E. Fues, Ann. d. Phys. **80**, 367, 1926. — [3]) Unser n ist das l von Fues. In einem Glied hat Fues den Faktor $h^2/8\pi^2 m r_0^2$ falsch angegeben; der Fehler wurde von Kronig richtiggestellt.

energie gezählt wird. In allen drei wellenmechanischen Kurvenscharen gibt C, abgesehen von kleineren Gliedern, an, wie der Abstand des n-ten Energieniveaus vom Minimum in den Kurven einer Schar variiert. Auf den ersten Blick könnte es nach den Fuesschen Formeln scheinen, daß man eine der Wellenmechanik angepaßte Kurvenschar aus einer Schar der älteren Quantentheorie erhalten kann, indem man die Kurven, die nach der älteren Theorie (mit halbzahliger Quantelung) gleiche Energieniveaus haben, um geeignete Beträge hinauf- oder hinunterschiebt; jedoch sind, wie ich l. c. ausgeführt habe, die einfachen Ausdrücke, die Fues für die Koeffizienten der Potenzreihe (und für andere Größen) findet, um Beträge der relativen Größenordnung K^2 zu korrigieren[1]).

Ich möchte Frl. G. Pöschl und Herrn E. Teller, die diese Arbeit ins Deutsche übersetzt haben, meinen Dank dafür aussprechen.

[1]) Die Faktoren von der Form $(1 + cK^2)$, die uns hier interessieren, sind nicht die auf S. 460 meiner Arbeit in der Fußnote erwähnten, sondern diejenigen, welche auf derselben Seite im Text vorkommen. Später wurden ihre genauen Werte von G. L. Dunham, Phys. Rev. **41**, 721, 1932, angegeben. Seine Methode zeigt sehr deutlich, warum die Resultate der alten halbzahligen Quantelung von den wellenmechanisch gewonnenen abweichen.

Zur allgemeinen relativistischen Quantenmechanik.

I. Geodätische Linie und Quantenmechanik.

Von **Herbert Jehle** in Stuttgart, zur Zeit in Cambridge (England).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 16. November 1933.)

Im folgenden wird ein Weg aufgewiesen, der einerseits zu elektrischen Elementarteilchen führt und andererseits kosmologische Probleme quantentheoretisch erklärt.

§ 1. In der Wellenmechanik gab es zwei Ausgangspunkte. Entweder ging man von der Bewegung des diskreten Massenpunktes aus, der sich im äußeren Felde bewegt, und kam so zu den Grundgleichungen der Wellenmechanik. Man nahm die diskreten Partikelchen als Gegebenheiten an und konnte 1. durch die Wellengleichung ihre Bewegung im äußeren Felde beschreiben und andererseits 2. aus der Wellenfunktion die Rückwirkung der Partikel auf das Feld berechnen. Um diese zwei Problemkreise geht es ja immer. Das Unbefriedigende war, daß die Existenz diskreter Partikelchen, das „Quantenrätsel", ungelöst blieb.

So wurde von der anderen Seite verschiedentlich der Ausgangspunkt genommen, indem man nicht die Massenpunktsbewegung, sondern das Feld selbst quantelte, was vermöge der Ableitbarkeit der Maxwellschen Feldgleichungen als Eulersche Gleichungen aus einem invarianten Wirkungsprinzip möglich ist. Aber auch diese Methode lieferte keine Elementarteilchen.

Die großen Erfolge der vom Massenpunkt ausgehenden Wellenmechanik läßt uns die Frage nahekommen: Wie sieht dies Problem am einfachsten gefaßt in der allgemeinen Relativitätstheorie aus? Indem wir uns der Entwicklungsbedürftigkeit der folgenden Annahme wohl bewußt sind, versuchen wir, die beiden Grundgleichungen der allgemeinen Relativitätstheorie: geodätische Linie und nachher auch die Feldgleichung, *auch* für die Elektrodynamik nutzbar zu machen, indem wir annehmen, es gäbe für ein unendlich kleines vierdimensionales Gebiet ein Koordinatensystem, in welchem sich ein „materieller" Punkt von gegebenem Verhältnis $\frac{\text{Ladung}}{\text{Masse}}$ geradlinig bewegt, in welchem also das Feld wegtransformiert ist. Und zwar befassen wir uns *entweder* mit dem Gravitationsfall nach Einstein und berücksichtigen keine Ladung (Massenpunkt), *oder* mit dem elektrodynamischen Fall und berücksichtigen bei demselben die Gravitationswirkungen nicht. Dies bedarf näherer späterer Erklärung und ist zunächst nur heuristisches Prinzip.

Gründe für diese Übertragung der allgemeinen relativistischen Grundgleichungen auf die Elektrodynamik werden a. a. O. auseinandergesetzt. Daselbst werden wir eine einheitliche Feldtheorie diskutieren, die auf der Ausdehnung der $g_{\mu\nu}$ ins Komplexe beruht.

§ 2. Geodätische Linie oder Bewegung eines Teilchens von der Masse Null. Abgesehen von dem Fall des Lichtstrahls ($ds = 0$) können wir auf

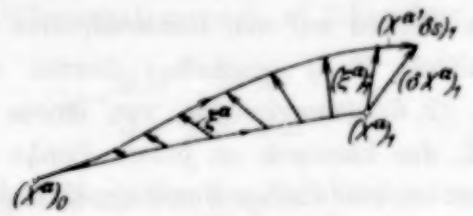


Fig. 1.

der Bahnkurve eines Teilchens die Bogenlänge s als Parameter verwenden und variieren das Wirkungsintegral:

$$W = \int L \, ds, \tag{2,1}$$

$$L = \sqrt{g_{\mu\nu} \frac{dx^\mu}{ds} \frac{dx^\nu}{ds}} = 1, \tag{2,2}$$

$$= L(x^a, x^{a'}),$$

$x^{a'}$ bedeutet die Ableitung nach dem Parameter s. Die Variation der freien Endpunkte veranschaulicht die Fig. 1 bei welcher nur der Bahn*end*punkt variiert ist. ξ^a ist die Variation der Bahn bei gleichen Werten s. Es ist

$$(\delta x^a)_1 = (\xi^a)_1 + (x^{a'} \delta s)_1 \tag{2,3}$$

und

$$\delta W = \delta \int L(x^a, x^{a'}) \, ds = L \delta s \Big|_0^1 + \int_0^1 (L_{x^a} \xi^a + L_{x^{a'}} \xi^{a'}) \, ds$$

$$= [(L - x^{a'} L_{x^{a'}}) \delta s + L_{x^{a'}} \delta x^a]_0^1 + \int_0^1 \left(L_{x^a} - \frac{dL_{x^{a'}}}{ds} \right) \xi^a \, ds. \tag{2,4}$$

(Wir setzen *nach* der Variation erst

$$\sqrt{g_{\mu\nu} \frac{dx^\mu}{ds} \frac{dx^\nu}{ds}} = 1,$$

und betrachten s vorher als beliebigen Parameter, darum sind s und x^a unabhängig voneinander variierbar.)

Das Wirkungsprinzip

$$\delta W = 0 \tag{2,5}$$

bei festen Endpunkten liefert daraus die Eulersche Gleichung

$$\frac{d^2 x^\tau}{ds^2} = \Gamma^\tau_{\mu\nu} \frac{dx^\mu}{ds} \frac{dx^\nu}{ds}. \tag{2,6}$$

Beschränkt man sich auf solche möglichen Bahnen (2, 6), so erhält man bei festgehaltenem Anfangspunkt

$$\frac{\partial W}{\partial s} = L - x^{\alpha'} L_{x^{\alpha'}} = 0, \tag{2, 7}$$

$$\frac{\partial W}{\partial x^{\alpha}} = L_{x^{\alpha'}} = g_{\alpha\nu} \frac{\mathrm{d}\, x^{\nu}}{\mathrm{d}\, s}, \tag{2, 8}$$

worin sich jetzt alle Größen auf den Bahn*end*punkt beziehen und wobei die Auswertung mittels (2, 2) geschah. Darum aber läßt sich für ein mögliches, d. h. (2, 6) gehorchendes, von einem Punkt ausgehendes Geschwindigkeitsfeld, das klassisch an jedem Punkt durch *drei* der vier $\mathrm{d}x^{\alpha}/\mathrm{d}s$ charakterisiert ist, *eine einzige* Funktion W angeben, aus der heraus die Geschwindigkeiten

$$\frac{\mathrm{d}\, x^{\nu}}{\mathrm{d}\, s} = g^{\nu\alpha} \frac{\partial W}{\partial x^{\alpha}} \tag{2, 9}$$

berechenbar sind.

Die Gleichung (2, 9) liefert vermöge

$$\frac{\partial^2 W}{\partial x^{\alpha} \partial x^{\beta}} = \frac{\partial^2 W}{\partial x^{\beta} \partial x^{\alpha}}$$

zusammen mit (2, 2) rückwärts wieder die geodätische Linie (2, 6), so daß letztere durch die Gleichungen (2, 9) und (2, 2) ersetzt werden kann.

§ 3. Wir werfen im folgenden aus den „Bewegungsgleichungen" (2, 9), (2, 2) die Geschwindigkeiten heraus, um die Beschreibungsweise des „*Vorgangs*" durch *eine* Funktion W auch in den Gleichungen („*Gesetzen*") zu verwirklichen. (2, 9) liefert mit (2, 2)

$$g^{\mu\nu} \frac{\partial W}{\partial x^{\mu}} \frac{\partial W}{\partial x^{\nu}} = 1. \tag{3, 1}$$

§ 4. Zwar gilt (3, 1) für jedes beliebige Geschwindigkeitsfeld, unabhängig, welches dessen Anfangspunkt war; unbefriedigend bei dieser Beschreibungsweise ist aber noch, daß wir von der Vorstellung einer Bahnkurve bei gegebenem Anfangspunkt ausgingen. Das soll im folgenden ausgemerzt werden.

Das vollständige Integral von (3, 1) hat vier Konstanten:

$$W = W(x^1 \ldots x^4, a^1 \ldots a^4), \tag{4, 1}$$

die $g_{\mu\nu}$ seien vorgegeben. Die $x^1 \ldots x^4$ sind die Koordinaten des Bahnendpunktes, die $a^1 \ldots a^4$ sind die Scharkonstanten, die „Vertreter" der Bahnanfangspunktskoordinaten. Die Variation von W bei freiem Anfangspunkt und freiem Endpunkt lautet nun statt (2, 4)

$$\delta W = \frac{\partial W}{\partial x^{\mu}} \delta x^{\mu} + \frac{\partial W}{\partial a^{\mu}} \delta a^{\mu}. \tag{4, 2}$$

W muß der Differentialgleichung (3, 1) genügen, *im speziellen*[1]) bei festgehaltenen Scharkonstanten ($\delta a^\mu = 0$), variiertem Endpunkt:

$$\frac{\partial W}{\partial x^\alpha} = g_{\mu\nu} \frac{\mathrm{d}\, x^\nu}{\mathrm{d}\, s} \tag{2, 8}$$

erfüllt natürlich (3, 1); *im allgemeinen* bei variierten Scharkonstanten: (3, 1) besagt nach Differentiation nach a^ϱ folgendes:

$$g^{\mu\nu} \frac{\partial W}{\partial x^\mu} \frac{\partial^2 W}{\partial x^\nu \partial a^\varrho} = 0. \tag{4, 3}$$

Eine hinreichende Bedingung für das Erfülltsein von (4, 3) ist das Verschwinden des letzten Faktors. Durch Nullsetzen desselben, was den beiden untereinander äquivalenten Beziehungen

$$\frac{\partial W}{\partial a^\varrho} = c_\varrho (a^\nu), \quad \frac{\partial W}{\partial x^\mu} = f_\mu (x^\nu), \qquad (4, 4'), \ (4, 4'')$$

$$W = F (x^\nu) + C (a^\nu) \tag{4, 5}$$

gleichkommt[2]), greifen wir eine Schar von sehr bedeutsamen Lösungen W heraus, die nämlich nach (4, 4'') die Eigenschaft haben, daß das Strömungsfeld

$$\frac{\mathrm{d}\, x^\nu}{\mathrm{d}\, s} = g^{\nu\alpha} \frac{\partial W}{\partial x^\alpha} = g^{\nu\alpha} f_\alpha (x^\nu) \tag{4, 6}$$

von keiner Integrationskonstanten a^ν mehr abhängt, also unabhängig vom „Bahnanfangspunkt" ist. Diese bei vorgegebenem $g^{\nu\alpha}$ bestimmte (kontinuierliche) Serie von f_α — d. h. $\mathrm{d}x^\nu/\mathrm{d}s$ — Feldern nimmt natürlich eine einzigartige Stellung ein im Rahmen aller Lösungen W. Zufolge (4, 5) haben diese Lösungen nur eine wesentliche Konstante, die später in ψ als Phasenkonstante erscheint.

Wir haben im vorliegenden nichts außer der klassischen Theorie benutzt, sondern nur die von Hilbert betonten Vorzüge der Beschreibungsweise klassischer Vorgänge durch eine Wirkungsfunktion W. Als Ergebnis erhielten wir, daß Lösungsserien $\partial W/\partial x^\nu$ der die geodätische Linie ersetzenden Gleichung (3, 1) von keiner Integrationskonstanten mehr abhängen, d. h. den Vorgang im Punkt x^ν beschreiben, unabhängig von „Bahnanfangspunktskoordinaten".

---

[1]) Vgl. A. Einstein, Zur Ableitung eines Theorems von Jacobi, Berliner Sitzungsber. der Akad. 1917. — [2]) (4, 4') vgl. E. Schrödinger, Ann. d. Phys. (4) **79**, 505, 1926.

§ 5. Die Substitution

$$\psi = e^{\frac{i}{\sigma} W}, \tag{5,1}$$

wo σ eine Konstante von der Dimension einer Länge ist, liefert aus (2, 9)

$$\frac{\mathrm{d}\, x_\nu}{\mathrm{d}\, s} = g^{\nu\alpha} \frac{\sigma}{i} \frac{1}{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial x^\alpha} = - g^{\nu\alpha} \frac{\sigma}{i} \frac{1}{\overline{\psi}} \frac{\partial \overline{\psi}}{\partial x^\alpha} \tag{5,2}$$

bzw. aus (3, 1) die Wellengleichungen:

$$\sigma^2 g^{\mu\nu} \frac{\partial \psi}{\partial x^\mu} \frac{\partial \psi}{\partial x^\nu} + \psi^2 = 0, \tag{5,3}$$

$$\sigma^2 g^{\nu\mu} \frac{\partial \psi}{\partial x^\mu} \frac{\partial \overline{\psi}}{\partial x_\nu} - \psi \overline{\psi} = 0. \tag{5,4}$$

Über den Sinn der Substitution (5, 1) werden wir erst später im Zusammenhang mit der Diracschen Linearisierung der Wellengleichungen zu sprechen kommen.

§ 6. Aus den Feldgleichungen

$$R_{\mu\nu} - \frac{1}{2} g_{\mu\nu} R = - T_{\mu\nu} = - \varkappa \varrho\, g_{\mu\alpha} g_{\nu\beta} \frac{\mathrm{d}\, x^\alpha}{\mathrm{d}\, s} \frac{\mathrm{d}\, x^\beta}{\mathrm{d}\, s}, \tag{6,1}$$

woraus

$$R = \varkappa \varrho \tag{6,2}$$

folgt, lassen sich vermittelst (5, 2) wiederum die Geschwindigkeiten eliminieren:

$$\left(R_{\mu\nu} - \frac{1}{2} g_{\mu\nu} R\right) \psi^2 - \sigma^2 R \frac{\partial \psi}{\partial x^\mu} \frac{\partial \psi}{\partial x^\nu} = 0, \tag{6,3}$$

$$\left(R_{\mu\nu} - \frac{1}{2} g_{\mu\nu} R\right) \psi \overline{\psi} + \sigma^2 R \frac{\partial \psi}{\partial x^\mu} \frac{\partial \overline{\psi}}{\partial x^\nu} = 0. \tag{6,4}$$

Damit ist der Problemkreis von Wellengleichung und Feldgleichung geschlossen ohne „äußeres" und „inneres" Feld einer Partikel. Die Gleichung (5, 3) bzw. (5, 4) wird sich als Eigenwertproblem herausstellen.

Wir erhalten so ein nicht mehr unterbestimmtes System von Wellengleichung und Feldgleichung. Die Feldgleichung (6, 3) geht durch innere Multiplikation mit $g^{\mu\nu}$ in die Wellengleichung über, weil wir bei der Ableitung von (6, 2) die Gleichung (2, 2) benutzt haben.

An dieser Stelle möchte ich für das viele freundliche Entgegenkommen, das mir hier zuteil wurde, bestens danken. Manchen Hinweis in positiver und negativer Richtung verdanke ich den Herren Prof. Born, Dirac, Sir A. Eddington, Schrödinger und Weiss.

Berechnung der Elektronenterme der Stickstoffmolekel.

Von **A. Recknagel** in Leipzig.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 21. November 1933.)

Durch genäherte Lösung der Schrödinger-Gleichung werden die Terme eines Elektrons in einem statischen Felde berechnet, das dem Felde für die einzelnen Elektronen einer Stickstoffmolekel entsprechen soll (Leuchtelektron im Ersatzfeld). Das Feld wird einer Bestimmung des Potentials in der Molekel mit Hilfe der Methode von Thomas und Fermi entnommen. Die tiefen Terme ergeben sich in brauchbarer Übereinstimmung mit der Erfahrung. Auf Grund der Berechnung der höheren Terme wird das empirische Bandenspektrum gedeutet.

Einleitung.

Von den verschiedenen Verfahren, die Elektronenterme einer Molekel anzunähern, scheint der Weg über die Berechnung der Terme der einzelnen Elektronen im Felde des Molekelrestes den angeregten Termen am ehesten angepaßt. Diese Methode lieferte bei den leichten Molekeln ein weitgehendes qualitatives Verständnis der Spektren. Es ist aber — außer bei H_2 — wohl noch nicht versucht worden, durch quantitative Ausgestaltung des Verfahrens (Bestimmung der Eigenwerte der entsprechenden Schrödinger-Gleichung) die Ordnung eines empirisch bekannten Spektrums zu gewinnen und damit die Leistungsfähigkeit der Methode auch quantitativ zu erweisen. Das soll hier getan werden, um zu einer Deutung der Elektronenterme der Stickstoffmolekel zu gelangen. Die empirischen Daten reichen nicht aus, um durch nur qualitative Betrachtung diese Deutung zu gewinnen. Sie lassen für den Symmetriecharakter einzelner Terme noch verschiedene Möglichkeiten offen, so daß auch mehrere Erklärungen durch Quantenzahlen einzelner Elektronen zulässig sind, zwischen denen eine Entscheidung bisher nicht getroffen werden konnte. Diese Mehrdeutigkeiten soll die vorliegende Arbeit beseitigen. Wir stellen uns also zwei Aufgaben: 1. Berechnung der Termstruktur eines Elektrons in einem Felde, das dem Felde für die einzelnen Elektronen in der Stickstoffmolekel entsprechen soll; 2. Schlüsse auf die Termstruktur des N_2.

Man interessiert sich dabei für mittlere Zentrenabstände, wie sie in den Molekeln als Gleichgewichtslagen vorkommen. Für große und für kleine Kernabstände ist man über die qualitative Reihenfolge der Terme eines Elektrons genügend unterrichtet, während man gerade über das wichtige mittlere Gebiet nicht gut Bescheid weiß. Eine sichere Kenntnis dieses Gebietes kann man aber nur durch quantitative Ausführung des Modells bekommen. Allerdings nimmt man dabei in Kauf, daß man Resultate von nur beschränktem Gültigkeitsbereich erhält. Will man etwas über eine

von der behandelten sehr verschiedene Molekel erfahren, so muß man eine neue Rechnung vornehmen.

Um die Rechnungen nicht zu sehr zu komplizieren, muß man mehrere Vernachlässigungen machen, die jetzt im einzelnen besprochen werden sollen. Für den Rumpf, in dem das Leuchtelektron läuft, sind drei Möglichkeiten, entsprechend den N_2^+-Termen, wichtig:

$$\sigma_u^2 \pi_u^4 \sigma_g\, {}^2\Sigma_g^+, \quad \sigma_u^2 \pi_u^3 \sigma_g^2\, {}^2\Pi_u \quad \text{und} \quad \sigma_u \pi_u^4 \sigma_g^2\, {}^2\Sigma_u^+.$$

Von diesen ist der zweite Rest experimentell noch nicht sicher bekannt, sein Auftreten bei BO, CO^+ und CN und einige empirische Andeutungen bei N_2^+ (s. unten) stellen aber seine Existenz sicher. Jeder dieser Reste wäre nun eigentlich durch ein anderes Ersatzfeld darzustellen. Es wäre eine sehr mühsame Aufgabe, in jedem Falle das genaue Rumpfpotential aufzubauen. Man muß sich daher mit einem Felde begnügen, von dem man erwartet, daß es die verschiedenen möglichen Reste gleichmäßig gut darstellt. Es wurde ein in den Kernen symmetrisches Feld benutzt, das mit Hilfe der Thomas-Fermi-Gleichung gewonnen wurde. Die Rückwirkung des Leuchtelektrons auf den Rumpf wurde vernachlässigt.

Das Weglassen der durch das statische Feld nicht erfaßbaren Wechselwirkung der Elektronen tritt gegen die obigen Vernachlässigungen in seiner Bedeutung zurück, da man durch Vergleich mit dem empirischen Material oft qualitativ angeben kann, welche Änderungen man zu erwarten hat.

Man darf aber trotzdem bei einer einigermaßen glücklichen Wahl des Restpotentials hoffen, wenigstens für die angeregten Zustände ein befriedigendes Resultat zu erhalten. Für die tiefen Terme würde man unter Umständen größere Ungenauigkeiten in Kauf nehmen. Was man in der Hauptsache erwartet, sind Aussagen über die Lage der Terme für die Kernabstände, die in der Molekel als Gleichgewichtslagen vorkommen, ferner Angaben darüber, bei welchen Zentrenabständen Überschneidungen stattfinden, ob Zustände stabil sind oder nicht usw. Wenn man ein kompliziertes Schema errechnet mit dicht liegenden Termen, sind die Möglichkeiten, von dem Modell auf die Molekelterme zu schließen, nur beschränkt, da die Einfachheit des Modells naturgemäß auch einen relativ großen Fehler bedingt.

Die Rechnung lieferte für den Stickstoff, sogar für die tiefen Terme, eine befriedigende Übereinstimmung mit der Erfahrung. Da sich außerdem auch für die angeregten Zustände des Leuchtelektrons ein recht einfaches Schema ergab, konnten die Ergebnisse weitgehend zur Deutung der empirischen Terme benutzt werden.

Methode.

Die Schrödinger-Gleichung für das Zweizentrenproblem mit einem Elektron und beliebigem Kraftfeld lautet in elliptischen Koordinaten

$$\frac{4}{r^2}\frac{1}{\xi^2-\eta^2}\left\{\frac{\partial}{\partial\xi}\left[(\xi^2-1)\frac{\partial\Psi}{\partial\xi}\right]+\frac{\partial}{\partial\eta}\left[(1-\eta^2)\frac{\partial\Psi}{\partial\eta}\right]\right.$$
$$\left.+\left(\frac{1}{\xi^2-1}+\frac{1}{1-\eta^2}\right)\frac{\partial^2\Psi}{\partial\varphi^2}\right\}+\frac{2m}{\hbar^2}(E-V)\Psi=0; \quad (1)$$

dabei ist

$$\xi=\frac{r_1+r_2}{r}, \quad \eta=\frac{r_1-r_2}{r}.$$

r = Zentrenabstand. r_i = Abstand des Elektrons vom Kern i.

Da V rotationssymmetrisch um die Zentrenachse ist, kann die Abhängigkeit der Eigenfunktion Ψ von φ sofort abgespaltet werden durch den Ansatz

$$\Psi(\xi,\eta,\varphi)=\psi(\xi,\eta)\,e^{im\varphi}. \quad (2)$$

Terme mit $m=0$ heißen σ-Terme, mit $m=\pm1$ π-Terme. Es mögen noch folgende Abkürzungen eingeführt werden:

$$\left.\begin{aligned}\varrho&=\frac{r}{a_H} && (a_H=\text{Radius der ersten Bohrschen Wasserstoffbahn}),\\ \frac{E}{4Rh}\varrho^2&=-C && (R=\text{Rydbergkonstante}),\\ \frac{\varrho^3}{4Rh}(\xi^2-\eta^2)V&=U.\end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Mit diesen Ansätzen nimmt die Schrödinger-Gleichung folgende Gestalt an:

$$\frac{\partial}{\partial\xi}\left[(\xi^2-1)\frac{\partial\psi}{\partial\xi}\right]+\frac{\partial}{\partial\eta}\left[(1-\eta^2)\frac{\partial\psi}{\partial\eta}\right]$$
$$-m^2\left(\frac{1}{\xi^2-1}+\frac{1}{1-\eta^2}\right)\psi-C(\xi^2-\eta^2)\psi-U\psi=0. \quad (1')$$

Diese Gleichung ist Eulersche Gleichung der Variationsaufgabe, das Integral

$$\int_1^\infty\int_{-1}^{+1}\left\{(\xi^2-1)\left(\frac{\partial\psi}{\partial\xi}\right)^2+(1-\eta^2)\left(\frac{\partial\psi}{\partial\eta}\right)^2\right.$$
$$\left.+m^2\left(\frac{1}{\xi^2-1}+\frac{1}{1-\eta^2}\right)\psi^2+C(\xi^2-\eta^2)\psi^2+U\psi^2\right\}\mathrm{d}\xi\,\mathrm{d}\eta$$

zum Extremum zu machen. Zur Lösung dieses Problems wird folgender Ansatz gemacht:

$$\psi(\xi,\eta)=\sum_i f_i(\xi)\cdot g_i(\eta).$$

Es werden zunächst die $g_l(\eta)$ geeignet festgelegt und zwar als die normierten Eigenfunktionen der beim H_2^+-Problem auftretenden Differentialgleichung

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\eta}\left[(1-\eta^2)\frac{\mathrm{d}g_l^m}{\mathrm{d}\eta}\right]-\frac{m^2}{1-\eta^2}g_l^m+(C\eta^2+A_l^m)g_l^m=0. \tag{4}$$

Wir betrachten C als Parameter, A_l^m ist dann Eigenwert. Für die g_l^m sind Entwicklungen nach zugeordneten Legendreschen Polynomen bekannt[1]). Die Bezeichnung ist nach Hylleraas so gewählt, daß $g_l^m(\eta)$ für $C \to 0$ in $P_l^m(\eta)$ übergeht. Der Symmetriecharakter ist gegeben durch

$$g_l^m(-\eta) = (-1)^{l-m} g_l^m(\eta)$$

Berücksichtigt man noch die Abhängigkeit vom Winkel um die Zentrenachse, so folgt, daß bei Eigenfunktionen, die bei Spiegelung am Mittelpunkt der Kernverbindungslinie ihr Vorzeichen behalten ($\sigma_g, \pi_g \ldots$), nur Funktionen mit geradem unteren Index auftreten; bei Änderung des Vorzeichens ($\sigma_u, \pi_u \ldots$) kommen nur ungerade untere Indizes vor.

Man setzt nun den obigen Ansatz für $\psi(\xi, \eta)$ mit der speziellen Wahl der g_l in das Variationsintegral ein und führt die Mittelung über η aus. Unter Berücksichtigung der Orthogonalitätsrelationen für die $g_l^m(\eta)$ erhält man dadurch folgende Variationsaufgabe:

$$\int_1^\infty \Big\{ \sum_l \Big[(\xi^2-1)(f_l')^2 + \Big(\frac{m^2}{\xi^2-1} + C\xi^2 + A_l^m\Big) f_l^2 + \sum_{l,l'} f_l f_{l'} \bar{U}_{ll'} \Big] \Big\} \mathrm{d}\xi = \text{Extr.} \tag{5}$$

mit

$$\bar{U}_{ll'} = \frac{1}{\sqrt{N_l^m \cdot N_{l'}^m}} \int_{-1}^{+1} U(\xi, \eta)\, g_l^m(\eta)\, g_{l'}^m(\eta)\, \mathrm{d}\eta, \tag{6}$$

wobei

$$N_l^m = \int_{-1}^{+1} [g_l^m(\eta)]^2 \,\mathrm{d}\eta$$

ist.

Zu dem Variationsproblem gehören die Eulerschen Gleichungen

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\left[(\xi^2-1)\frac{\mathrm{d}f_l}{\mathrm{d}\xi}\right]-\Big(\frac{m^2}{\xi^2-1}+C\xi^2+A_l^m\Big)f_l-\sum_{l'}\bar{U}_{ll'}f_{l'}=0. \tag{7}$$

---

[1]) Siehe z. B. E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **71**, 739, 1931.

In diesem Stadium ist das Lösungsverfahren eine Verallgemeinerung der Ritzschen Methode: es werden nicht einzelne Konstanten bestimmt, sondern Funktionen, die aber nur noch von einer Variablen abhängen. Es ist aber zu bemerken, daß später auch die f_l entwickelt werden, so daß in Wirklichkeit die gewöhnliche Form des Ritzschen Verfahrens angewandt wird. Der Weg über das Gleichungssystem für die f_l, (7), gestattet aber eine übersichtliche Darstellung und wurde aus diesem Grunde gewählt. Außerdem ist (7) eine Form des Problems, die bei Beschränkung auf nur wenige Funktionen im Prinzip auch einer direkten numerischen Behandlung, etwa nach dem Verfahren von Runge-Kutta, zugänglich ist.

Die $\overline{U}_{l\,l'}$ in (6) hängen von ξ und von zwei Parametern ab: von ϱ durch $U(\xi, \eta)$ und von C durch die $g_l^m(\eta)$. Um nicht eine dreifache Schar von Integrationen numerisch oder graphisch ausführen zu müssen, wird die potentielle Energie des Rumpfes in folgender Form geschrieben:

$$V = -\frac{e^2}{2r}\frac{4\xi}{\xi^2-\eta^2} - 2\frac{Z-\frac{1}{2}}{r}e^2\frac{1}{\xi^2-\eta^2}\sum_\nu \eta^{2\nu} p_\nu(\xi). \tag{8}$$

Das ist nur eine Entwicklung von $(\xi^2-\eta^2)\cdot V$ nach Potenzen von η, wobei aus Zweckmäßigkeitsgründen aus den Koeffizienten der Faktor

$$2\left(Z-\frac{1}{2}\right)\cdot\frac{e^2}{r}$$

herausgenommen wurde. Ferner ist aus dem Glied mit η^0 der Anteil

$$-\frac{e^2}{2r}\frac{4\xi}{\xi^2-\eta^2},$$

der dem Coulomb-Potential zweier Zentren der Ladung $\frac{1}{2}e$ entspricht, abgespalten worden. Der restliche Anteil der potentiellen Energie stellt dann ein neutrales Gebilde mit $(2Z-1)$ Elektronen und zwei Kernen der Ladung $(Z-\frac{1}{2})e$ dar, wenn das zugrunde liegende Zweizentrensystem ein neutrales Gebilde mit $2Z$ Elektronen ist.

Über die $p_\nu(\xi)$ wird später geeignet verfügt werden.

Die Integration über η in (6) führt jetzt auf die verhältnismäßig einfachen Integrale

$$\left.\begin{aligned} J^\nu_{l\,l'} &= \frac{1}{\sqrt{N_l^m\cdot N_{l'}^m}}\int_{-1}^{+1}\eta^{2\nu}\,g_l^m(\eta)\,g_{l'}^m(\eta)\,\mathrm{d}\,\eta \\ &= \frac{\overline{J}^\nu_{l\,l'}}{\sqrt{N_l^m\cdot N_{l'}^m}}. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Sie hängen nur noch von C ab und können mit Hilfe der Reihenentwicklung für die g_l^m als Potenzreihen in C dargestellt werden. Benötigt werden die Integrale mit $\nu = 1$ und $\nu = 2$. Für die Integrale mit $\nu = 1$ kann eine Formel angegeben werden, die eine einfache Berechnung gestattet

Gegeben sei ein Eigenwertproblem

$$H\psi_k + \lambda V \psi_k = E_k \psi_k. \tag{10}$$

H soll selbstadjungiert sein, λ ist Parameter, V ist Störungspotential. Differentiation nach λ liefert unter sinnvollen Annahmen

$$H\frac{\partial \psi_k}{\partial \lambda} + V\psi_k + \lambda V \frac{\partial \psi_k}{\partial \lambda} = E_k \frac{\partial \psi_k}{\partial \lambda} + \frac{\partial E_k}{\partial \lambda}\psi_k. \tag{10'}$$

Multiplikation mit einer zweiten Eigenfunktion und Integration über den Bereich der Eigenfunktionen ergibt

$$(\psi_l, V\psi_k) = (E_k - E_l)\left(\psi_l \frac{\partial \psi_k}{\partial \lambda}\right) + \frac{\partial E_k}{\partial \lambda}(\psi_l, \psi_k). \tag{11}^{1}$$

Dabei ist angenommen, daß die Eigenfunktionen am Rande genügend stark verschwinden. Benutzt sind ferner Realitätsaussagen, die aus der Selbstadjungiertheit von H folgen.

Anwendung von (11) auf die Differentialgleichung (4) für die Entwicklungsfunktionen $g_l^m(\eta)$ liefert die einfachen Formeln

$$\left.\begin{aligned} J_{ll}^{1} &= -\frac{\partial A_l^m}{\partial C}, \\ \bar{J}_{ll'}^{1} &= \frac{1}{2}(A_l^m - A_{l'}^m)\int_{-1}^{+1} \begin{vmatrix} g_l^m & g_{l'}^m \\ \frac{\partial g_l^m}{\partial C} & \frac{\partial g_{l'}^m}{\partial C} \end{vmatrix} \mathrm{d}\eta, \quad l \neq l'. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Es muß bemerkt werden, daß die bei der Ableitung der allgemeinen Formel (11) gemachten Voraussetzungen bei der Anwendung auf die g_l^m nur für $m > 1$ erfüllt sind, da nur in diesem Fall die Eigenfunktionen genügend stark verschwinden. Man überzeugt sich aber durch die gleiche Beweisführung leicht, daß auf Grund der besonderen Eigenschaften der Gleichung (4) für die g_l^m die Formel (12) auch für $m = 0$ und $m = 1$ gilt.

Die $\bar{J}_{ll'}^{1}$ und die Normierungsintegrale wurden unter Benutzung der Rekursionsformeln für die Legendreschen Polynome bestimmt. Das

---

[1]) Für die Bezeichnung siehe B. L. v. d. Waerden, Die gruppentheoretische Methode Gleichung (11) geht für $\lambda \to 0$ in die erste Näherung der Schrödingerschen Störungstheorie über.

erfordert etwas kompliziertere Rechnung, es möge daher eine Zusammenstellung dieser Integrale gegeben werden.

σ_g

$N_0^0 = 2 \quad +0{,}004\,938\ C^2 + 0{,}000\,314\ C^3 - 0{,}000\,003\,3\ C^4 \ldots$

$N_2^0 = 0{,}400\,0 \quad +0{,}001\,121\ C^2 + 0{,}000\,062\,4\ C^3 - 0{,}000\,001\,21\ C^4 \ldots$

$\overline{J}^2_{00} = 0{,}400\,0 \quad +0{,}050\,79\ C + 0{,}003\,922\ C^2 + 0{,}000\,128\,8\ C^3 + 0{,}000\,007\,5\ C^4 \ldots$

$\overline{J}^2_{22} = 0{,}171\,43 - 0{,}006\,314\ C - 0{,}000\,229\,8\ C^2 + 0{,}000\,021\,43\ C^3 + 0{,}000\,001\,67\ C^4 \ldots$

$\overline{J}^2_{02} = 0{,}228\,57 + 0{,}011\,40_3\ C + 0{,}000\,119\,7\ C^2 - 0{,}000\,031\,17\ C^3 - 0{,}000\,001\,52\ C^4 \ldots$

σ_u

$N_1^0 = 0{,}666\,7 \quad +0{,}000\,457\ C^2 - 0{,}000\,008\,1\ C^3 \ldots$

$N_3^0 = 0{,}285\,7 \quad +0{,}000\,253\ C^2 \ldots$

$\overline{J}^2_{11} = 0{,}285\,7 \quad +0{,}010\,16\ C + 0{,}000\,11\ C^2 \ldots$

$\overline{J}^2_{33} = 0{,}112\,6 \quad -0{,}002\,29\ C + 0{,}000\,13\ C^2 \ldots$

$\overline{J}^2_{13} = 0{,}127\,0 \quad +0{,}000\,011\,4\ C - 0{,}000\,015\,8\ C^2 \ldots$

π_u

$N_1^1 = 1{,}333\,3 \quad +0{,}000\,61\ C^2 \ldots$

$N_3^1 = 3{,}428\,6 \quad +0{,}002\,18\ C^2 \ldots$

$\overline{J}^2_{11} = 0{,}114\,3 \quad +0{,}008\,12\ C + 0{,}000\,438\ C^2 \ldots$

$\overline{J}^2_{33} = 1{,}101 \quad +0{,}000\,076\ C - 0{,}000\,20\ C^2 \ldots$

$\overline{J}^2_{13} = 0{,}304\,8 \quad +0{,}012\,2\ C + 0{,}000\,38\ C^2 \ldots$

π_g

$N_2^1 = 2{,}400 \quad +0{,}000\,66\ C^2 \ldots$

$\overline{J}^2_{22} = 0{,}571\,4 \quad +0{,}016\,9\ C + 0{,}000\,323\ C^2 \ldots$

Zur weiteren Behandlung des Gleichungssystems (7) für die f_l macht man nun zunächst den Ansatz

$$f_l(\xi) = (\xi^2 - 1)^{m/2}\, \varphi_l(\xi),$$

$$\xi = 1 + \frac{x}{2\sqrt{C}}.$$

Dann ergibt sich folgendes System von Differentialgleichungen:

$$\left.\begin{aligned} &x^2 \varphi_l'' + 2(m+1)\, x \varphi_l' + 4\sqrt{C}\,[x \varphi_l'' + (m+1)\, \varphi_l'] \\ &+ \left[-\frac{x^2}{4} - x\sqrt{C} - A_l^m - C + m(m+1)\right] \varphi_l - \sum_{l'} \varphi_{l'}\, \overline{U}_{ll'} = 0, \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

oder unter Benutzung der Entwicklung von V

$$\left.\begin{aligned} &x^2 \varphi_l'' + 2(m+1)\, x \varphi_l' + 4\sqrt{C}\,[x \varphi_l'' + (m+1)\, \varphi_l'] \\ &\quad + \left[-\frac{x^2}{4} + x\left(\frac{\varrho}{2\sqrt{C}} - \sqrt{C}\right) + \varrho - A_l^m - C + m(m+1)\right] \varphi_l \\ &\quad + \varrho\left(Z - \frac{1}{2}\right) \sum_{l'} \varphi_{l'} \sum_{\nu} p_\nu \left(1 + \frac{x}{2\sqrt{C}}\right) J'_{ll'} = 0. \end{aligned}\right\} \quad (14)$$

Die Lösung dieser Gleichungen erfolgt durch Entwickeln nach dem durch die Formel (15) definierten Funktionensystem[1])

$$\sum_{n=m+1}^{\infty} y_n^m(x) \cdot t^{n-m-1} = \frac{e^{-\frac{x}{2}\frac{1+t}{1-t}}}{(1-t)^{m+1}}. \tag{15}$$

Diese Funktionen treten beim Wasserstoffatomproblem auf, wenn man in parabolischen Koordinaten separiert. Es sind bis auf einen Exponentialfaktor verallgemeinerte Laguerre-Polynome:

$$y_n^m(x) = \frac{(-1)^m}{(n-1)!} e^{-\frac{x}{2}} L_{n-1}^m(x).$$

Durch den Ansatz

$$\varphi_l = \sum_{n=m+1}^{\infty} c_{l,n}^m y_n^m(x) \tag{16}$$

und die Definitionsgleichung

$$p_\nu\left(1 + \frac{x}{2\sqrt{C}}\right) y_n^m(x) = \sum_k a_{\nu,n,k} \cdot y_k^m(x) \tag{17}$$

erhält man aus (14) durch Nullsetzen der Koeffizienten der einzelnen y_n^m folgendes System von Rekursionsformeln für die c:

$$\left.\begin{aligned} &-(n-1-m)\left(\frac{\varrho}{2\sqrt{C}} - n + 1\right) c_{l,n-1}^m + \left[\left(\frac{\varrho}{2\sqrt{C}} - n\right)(2n-m-1)\right. \\ &\left. - 4\sqrt{C}\left(n - \frac{m+1}{2}\right) + (m+1)(n-1) + \varrho - A_l^m - C\right] c_{l,n}^m \\ &- n\left[\frac{\varrho}{2\sqrt{C}} - n + m\right] c_{l,n+1}^m \\ &+ \varrho\left(Z - \frac{1}{2}\right) \sum_{l'} \sum_{k=m+1}^{\infty} c_{l',k}^m \sum_\nu J_{ll'}^\nu \, a_{\nu,k,n} = 0. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Eine Lösung ist dann vorhanden, wenn die Determinante des Systems verschwindet. Diese Bedingung liefert den Eigenwert C als Funktion von ϱ.

Zur Abrundung der Methode ist noch zu zeigen, daß das benutzte Funktionensystem vollständig ist. Man beweist es durch Zurückführen auf das Potenzsystem.

Numerische Rechnung.

a) Das Potential. In der Entwicklung für die potentielle Energie, Gleichung (8), entspricht das erste Glied dem Coulomb-Potential zweier Zentren der Ladung $\frac{1}{2}e$, das zweite stellt die Wirkung eines neutralen Gebildes aus zwei Kernen der Ladung $(Z - \frac{1}{2})e$ und $2Z - 1$ Rumpf-

[1]) E. Hylleraas, l. c., dort sind auch Rekursionsformeln angegeben.

elektronen dar. Für dieses zweite Glied wurde das Thomas-Fermi-Potential eine Molekel mit $2Z-1$ Elektronen benutzt. Das ist insofern nicht ganz exakt, als die negative Ladung unter dem Einfluß der überschüssigen Kernladung stärker um die Kerne konzentriert ist. Eine Berücksichtigung dieses Effektes wäre aber nur durch recht willkürliche Maßnahmen möglich. Man hat nun zwar ein Problem mit dreizehn Elektronen, so daß man im Zweifel sein kann, ob die statistische Methode genügend genau ist. Es besteht aber sonst keine Möglichkeit, zu einer anderen einfachen Darstellung des Potential zu gelangen. Hund hat für die N_2-Molekel gezeigt[1]), daß man eine Näherungslösung der Thomas-Fermi-Gleichung als Summe zweier kugelsymmetrischer Anteile erhalten kann, die sich leicht mit Hilfe der Fermi-Funktion berechnen lassen. Es ist gestattet, dieses Ergebnis auf den Fall mit dreizehn Elektronen auszudehnen, da die Brauchbarkeit der Näherungslösung für mehrere Werte des für diese Erweiterung wesentlichen Parameters γ (s. F. Hund) gezeigt ist. Man erhält in elliptischen Koordinaten für die Energie des Elektrons im Felde des neutralen Restes

$$-2\frac{e^2}{r}\left(Z-\frac{1}{2}\right)\frac{1}{\xi^2-\eta^2}\left\{(\xi-\eta)\,\varphi\left(\left(Z-\frac{1}{2}\right)^{1/3}\cdot\frac{2^{4/3}}{\pi^{2/3}\cdot 3^{2/3}}\,\varrho\,(\xi+\eta)\,\frac{3+\sqrt[3]{2}\,(\xi+\eta)^2}{3+(\xi+\eta)^2}\right)\right.$$

$$\left.+\,(\xi+\eta)\,\varphi\left(\left(Z-\frac{1}{2}\right)^{1/3}\cdot\frac{2^{4/3}}{\pi^{2/3}\,3^{2/3}}\,\varrho\,(\xi-\eta)\,\frac{3+\sqrt[3]{2}\,(\xi-\eta)^2}{3+(\xi-\eta)^2}\right)\right\},$$

$\varphi(x)$ ist die bekannte Fermi-Funktion[2]).

Der Ausdruck in der geschweiften Klammer muß nun nach η entwickelt werden, wobei nur gerade Potenzen von η auftreten. Es wurden dabei Glieder mit η^0, η^2 und η^4 berücksichtigt. Eine solche Entwicklung mit drei Gliedern kann so gewählt werden, daß sie die zugrunde liegende Funktion auf drei Flächen $\eta^2 = \text{const}$ genau darstellt. Die Werte von η, für die dies eintritt (0,15, 0,55, 0,95) wurden durch Probieren so gewählt, daß auch für dazwischen liegendes η möglichst gute Übereinstimmung herrscht. Ein größerer Fehler tritt bei obiger Wahl nur in einer kleinen, wenig wichtigen Umgebung der Kerne auf. Sonst liegt er stets unter 1% und ist oft nicht größer als die bei der Interpolation der Fermi-Funktion möglichen Ungenauigkeiten.

Die als Koeffizienten von $\eta^{2\nu}$ in obiger Entwicklung auftretenden Funktionen wurden nun in der Form

$$p_\nu(\xi) = \alpha_\nu e^{-\beta_\nu(\xi-1)}, \tag{19}$$

bzw. als Summen solcher Ausdrücke dargestellt, um die $a_{\nu,i,k}$ in (17), die von ϱ und C abhängen, als einfache Funktionen von C darstellen zu

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. **77**, 12, 1932. — [2]) Eine Tabelle befindet sich z. B. bei E. Fermi, Leipziger Vorträge 1928, S. 95.

können (nächster Abschnitt). Man kann auf Grund des Ansatzes für die p_ν^3 für jedes Glied genaue Übereinstimmung bei einzelnen Werten von ξ erhalten. Es ist aber natürlich nicht möglich, die $p_\nu(\xi)$ im Unendlichen genau darzustellen, da ja die Fermi-Funktion nicht exponentiell abfällt. Dies hat aber keine Bedeutung, da dort das Thomas-Fermi-Feld doch den wirklichen Verhältnissen nicht entspricht und in diesem Gebiet überdies die Wirkung der freien Kernladung überwiegt.

Die gefundenen Werte für die potentielle Energie des neutralen Restes lauten

$$\varrho = 2{,}291$$
$$-\frac{e^2}{r}\frac{13}{\xi^2-\eta^2}\{0{,}381\, e^{-0{,}345\,(\xi-1)} + 0{,}702\,\eta^2 e^{-0{,}982\,(\xi-1)} + \eta^4[0{,}660\, e^{-4{,}2\,(\xi-1)} + 0{,}162\, e^{-1{,}1\,(\xi-1)}]\}.$$

$$\varrho = 2{,}072$$
$$-\frac{e^2}{r}\frac{13}{\xi^2-\eta^2}\{1{,}117\cdot 0{,}381\, e^{-0{,}345\cdot\frac{2{,}072}{2{,}291}(\xi-1)} + 1{,}012\cdot 0{,}702\cdot\eta^2 e^{-0{,}982\cdot\frac{2{,}072}{2{,}291}(\xi-1)} + \eta^4\, 0{,}943\,[0{,}660\, e^{-4{,}2\cdot\frac{2{,}072}{2{,}291}(\xi-1)} + 0{,}162\, e^{-1{,}1\cdot\frac{2{,}072}{2{,}291}(\xi-1)}]\}.$$

Die etwas sonderbare Form des Potentials für $\varrho = 2{,}072$ wurde gewählt, um die zweimalige Berechnung der $a_{\nu,i,k}$, Gleichung (17), zu sparen. Es gilt nämlich nun

$$a_{0,i,k}\left(\varrho = 2{,}072,\ C = \left(\frac{2{,}072}{2{,}291}\right)^3 C'\right) = 1{,}117\cdot a_{0,i,k}\,(\varrho = 2{,}291,\ C = C')$$

und zwei entsprechende Gleichungen für $\nu = 1$ und $\nu = 2$.

Die Genauigkeit der Entwicklung zeigt die folgende Zusammenstellung der Fehler für $\varrho = 2{,}291$, $\eta = 0$

ξ	Fehler	ξ	Fehler
1	+1,1%	2,55	+2,1%
1,55	−0,6%	3,55	−2,2%

b) Bestimmung der $a_{\nu,i,k}$. Um die Entwicklung der Differentialgleichungen (7) für die f_l vornehmen zu können, muß man gemäß (17) die Größen $a_{\nu,i,k}$ bestimmen. Unter Berücksichtigung des Ansatzes (19) für die p_ν sieht man, daß dies Integrale der Form

$$a_{\nu,i,k} = \alpha_\nu \int_0^\infty x^m e^{-\frac{\beta_\nu}{2\sqrt{c}}x}\cdot y_i^m(x)\, y_k^m(x)\,\mathrm{d}x \Big/ \int_0^\infty x^m\,[y_k^m(x)]^3\,\mathrm{d}x \qquad (20)$$

bzw. Summen solcher Größen sind. Für $m > 0$ ist die Reihenfolge der beiden Indizes i und k wichtig. Die Integrale sind Polynome in

$$\varepsilon = \frac{1}{1 + \frac{\beta_\nu}{2\sqrt{c}}}.$$

Die analytische Darstellung lautet

$$a_{\nu,i,k} = \alpha_\nu \cdot \varepsilon^{m+1} \frac{(k-m-1)!}{(k-1)!}$$

$$\sum_{\lambda=0}^{i+k-2m-2} (-1)^\lambda (m+\lambda)!\, \varepsilon^\lambda \sum_{\lambda'=0}^{\leqq\lambda} \frac{1}{\lambda'!\,(\lambda-\lambda')!} \binom{i-1}{\lambda'+m} \binom{k-1}{\lambda-\lambda'+m} \tag{21}$$

$$= \alpha_\nu \cdot \varepsilon^{m+1} \sum_{\lambda=0}^{i+k-2m-2} (-1)^\lambda \varepsilon^\lambda \sum_{\lambda'=0}^{\leqq\lambda} \binom{i-1}{\lambda'+m} \binom{k-m-1}{\lambda-\lambda'} \binom{\lambda+m}{\lambda'}. \tag{21'}$$

Sie ist mit Hilfe der Darstellung für die $y_n^m(x)$ zu gewinnen. Die Auswertung erfolgt am einfachsten mit Rekursionsformeln, wie man sie auf Grund der Beziehungen für die $y_n^m(x)$ in mannigfacher Weise aufstellen kann. Zweckmäßig sind folgende Gleichungen, die z. B. für $m = 0$ überhaupt nicht explizit von i und k abhängen.

Rekursionsformel:

$$a_{\nu,i,k} = (1-\varepsilon)(a_{\nu,i,k-1} + a_{\nu,i-1,k}) + (2\varepsilon - 1)\, a_{\nu,i-1,k-1}. \tag{22}$$

Normierungsbedingung:

$$a_{\nu,m+1,m+1} = \alpha_\nu \cdot \varepsilon^{m+1},$$

$$a_{\nu,i,k} = 0, \quad \text{für } i \text{ oder } k \leqq m.$$

Für $m > 0$ gilt (22) nicht, falls $k = m+1$. In diesem Falle verwendet man die Gleichung

$$a_{\nu,i,k} = \frac{(k-m-1)!}{(k-1)!} \frac{(i-1)!}{(i-m-1)!} a_{\nu,k,i}. \tag{23}$$

Am bequemsten ist es, die Rekursionsformeln anzuwenden für $i \leqq k$ und die Koeffizienten mit $i > k$ aus (23) zu bestimmen.

Die Richtigkeit der Rekursionsformel ist nicht ohne weiteres einzusehen und möge daher kurz bewiesen werden.

Hilfsgleichung:

$$\sum_{\lambda'=0}^{\leqq\lambda} \binom{i-1}{\lambda'+m} \binom{k-m-1}{\lambda-\lambda'} \binom{\lambda+m}{\lambda'}$$

$$\leqq \sum_{\lambda'=0}^{\frac{\lambda(-1)}{2}} \binom{i-1}{\lambda'-m} \binom{k-m-1}{\lambda'} \binom{i+k-2\lambda'-2-2m}{\lambda-2\lambda'},$$

denn

$$\leqq \sum_{\lambda'=0}^{\frac{\lambda-(-1)}{2}} \binom{i-1}{\lambda'+m}\binom{k-m-1}{\lambda'}\binom{i+k-2\lambda'-2-2m}{\lambda-2\lambda'}$$

$$\leqq \sum_{\lambda'=0}^{\frac{\lambda-(-1)}{2}} \binom{i-1}{\lambda'+m}\binom{k-m-1}{\lambda'}\sum_{\lambda''=0}^{\lambda-2\lambda'}\binom{i-1-\lambda'-m}{\lambda''}\binom{k-1-\lambda'-m}{\lambda-2\lambda'-\lambda''}$$

$$= \sum_{\lambda',\lambda''}\binom{i\quad 1}{\lambda'+\lambda''+m}\binom{k-m-1}{\lambda-\lambda'-\lambda''}\binom{m+\lambda'+\lambda''}{\lambda''}\binom{\lambda-\lambda'-\lambda''}{\lambda'}$$

$$= \sum_{\mu=0}^{\leqq\lambda}\binom{i-1}{\mu+m}\binom{k-m-1}{\lambda-\mu}\sum_{\nu=0}^{\mu}\binom{m+\mu}{\nu}\binom{\lambda-\mu}{\mu-\nu}$$

$$= \sum_{\mu=0}^{\leqq\leqq\lambda}\binom{i-1}{\mu+m}\binom{k-m-1}{\lambda-\mu}\binom{m+\lambda}{\mu}.$$

Dies ist die verlangte Formel. Sie gilt für $i, k, m \geqq 0$, ganz und $i, k \geqq m+1$.

Die analytische Darstellung (21′) der Integrale (20) kann nun in folgende Gestalt gebracht werden:

$$a_{\nu,i,k} = \alpha_\nu \varepsilon^{m+1} \sum_{\lambda=0}^{1/2\,[i+k-2-2m(-1)]} \binom{i-1}{\lambda+m}\binom{k-m-1}{\lambda}\varepsilon^{2\lambda}(1-\varepsilon)^{i+k-2\lambda-2-2m}. \quad (21'')$$

Diese Gleichung ist gültig für $i, k \geqq m+1$. Der Beweis erfolgt durch Vergleich der Koeffizienten von ε unter Berücksichtigung der Hilfsformel.

Der nächste Schritt besteht in der Aufstellung der Gleichung

$$a_{\nu,i,k} = (1-\varepsilon)\,a_{\nu,i,k-1} + \varepsilon^2 \sum_{\lambda=1}^{i-1-m} (1-\varepsilon)^{\lambda-1}\, a_{\nu,i-\lambda,k-1}. \quad (22')$$

Beweis durch Vergleich der Koeffizienten von $\varepsilon^{2\lambda+m+1}(1-\varepsilon)^{i+k-2\lambda-2-2m}$ in (22′) und (21″). (22′) gilt nicht für $k = m+1$, da $a_{\nu,i,m} = 0$. (22′) kann leicht in die gesuchte Rekursionsformel (22) übergeführt werden.

c) Die Auswertung der Säkulardeterminante. Die Eigenwerte C ergeben sich als Nullstellen der Determinante des Systems von Rekursionsformeln für die Entwicklungskoeffizienten der Eigenfunktion [Gleichung (18)]. Die Determinante wurde als Funktion von C dargestellt und dadurch die Nullstellen festgelegt. Die Berechnung im einzelnen erfolgte so, daß zunächst eine separierbare Eigenfunktion $f_l(\xi)\cdot g_l^m(\eta)$ angesetzt und die entsprechenden Eigenwerte bestimmt wurden. Die Terme können in dieser Näherung mit 1 $s\sigma$, 2 $p\sigma$ usw. bezeichnet werden. Es entsprechen aber diese Symbole nicht wirklich vorhandenen Symmetrieeigenschaften. Sie sind vielmehr durch die Art des Näherungsverfahrens bedingt. In zweiter Näherung wurde ein nichtseparierbarer Ansatz $\psi(\xi,\eta) = f_l(\xi)\cdot g_l^m(\eta) + f_l'(\xi)\cdot g_{l'}^m(\eta)$

benutzt. Da die g_l^m dem Problem gut angepaßt sind, kann man erwarten, daß man mit einem Ansatz aus zwei Gliedern schon genügende Genauigkeit erhält. Man kann aber auch wegen der Schwierigkeit der Rechnung nicht mehr Glieder berücksichtigen. Es zeigte sich nämlich, daß das Verfahren nicht sehr gut konvergierte, so daß man zu Determinanten mit sehr viel Reihen übergehen mußte, um den gesuchten Eigenwert genügend genau zu erhalten. Um die Konvergenzverhältnisse darzustellen, seien die Ergebnisse für den Term $\pi_g(2p)$ mit mittelmäßiger Konvergenz angegeben. Die Konvergenz ist bei π-Termen besser als bei σ-Termen. Sie wird schlechter bei höher liegenden Termen (hohe Nummer der Nullstelle) besonders aber bei Beteiligung komplizierter Eigenfunktionen. $d\sigma$ und $f\sigma$ z. B. bereiten außerordentliche Mühe.

Grad der Determinante	Termwerte in eVolt	Grad der Determinante	Terwerte in eVolt
3	8,29	6	9,07
4	8,76	7	9,13
5	8,96		

Die Rechnungen wurden für den Kernabstand $\varrho = 2{,}291$ genau durchgeführt, für $\varrho = 2{,}072$ nur bis zu einer niedrigeren Näherung. Die Angaben für diesen Kernabstand sind daher nicht so genau.

Die folgende Tabelle gibt die Werte der berechneten Terme. Für $\varrho = 2{,}072$ ist die Differenz gegen $\varrho = 2{,}291$ angegeben.

Terme	Eigenfunktion	Hauptanteil der Eigenfunktion	Energie (eVolt) $\varrho = 2{,}291$	Differenz bei $\varrho = 2{,}072$	n^* [1]) $\varrho = 2{,}291$	Grad der Determinante
N_2^+			0	0		
σ_g	$s\sigma$, $d\sigma$	$3s\sigma$	— 2,0	~ 0	2,60	10
σ_u	$p\sigma$, $f\sigma$	$4p\sigma$	— 2,6	~ 0	2,29	9
π_u	$p\pi$	$3p\pi$	— 3,0	— 0,1	2,12	6
σ_g	$s\sigma$, $d\sigma$	$4d\sigma$	— 3,6	+ 0,1	1,94	10
π_g	$d\pi$	$3d\pi$	— 9,2	+ 0,3	1,22	7
σ_g	$s\sigma$, $d\sigma$	$2s\sigma$	— 16,0	— 0,7	0,92	10
π_u	$p\pi$	$2p\pi$	— 17,0	— 1,7	0,89	5
σ_u	$p\sigma$, $f\sigma$	$3p\sigma$	— 20,1	— 0,5	0,82	10
σ_g	$s\sigma$, $d\sigma$	$4d\sigma$	< -50	nicht berechnet		

In Fig. 1 sind die Ergebnisse (in logarithmischer Skale) nochmals dargestellt, wobei qualitativ die Zuordnung zu den getrennten und vereinigten Kernen nach dem Hundschen Zuordnungsschema[2]) angegeben ist.

[1]) Bei Vermehrung der Hauptquantenzahl um 1 wächst die effektive Quantenzahl n^* stärker, d. h. alle Terme haben negative Ritzkorrektionen, zeigen also (für den betrachteten Kernabstand) den Charakter von Tauchbahnen (E. Fues, ZS. f. Phys. **11**, 364, 1922). — [2]) F. Hund, ZS. f. Phys. **63**, 719, 1930.

Das Termschema zeigt einen bemerkenswerten Bau. Sieht man von dem tiefsten angegebenen Term $\sigma_g\,(2\,s)$ ab, der für das N_2-Spektrum keine Bedeutung hat, so findet man (bei dem benutzten Kernabstand) deutlich drei verschiedene Gruppen:

1. Eine tiefe Gruppe $\sigma_u\,(2\,s)$, $\pi_u\,(2\,p)$, $\sigma_g\,(2\,p)$. Diese Bahnen sind im N_2-Grundzustand voll besetzt; bei der Entfernung eines Elektrons aus einer der Bahnen entsteht je einer der in Betracht zu ziehenden N_2^+-Zustände.

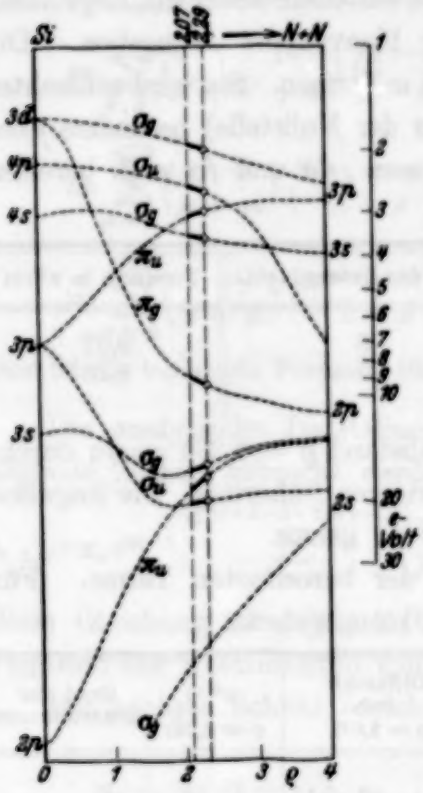


Fig. 1. Terme des Leuchtelektrons im Ersatzfeld für N_2.

2. Den Term $\pi_g\,(2\,p)$, der den ersten angeregten Term in der Stickstoffmolekel gibt. Er ist von der vorhergehenden Gruppe durch eine Lücke von 7 eVolt, entsprechend der schweren Anregbarkeit des Stickstoffs, getrennt.

3. Eine Gruppe höherer Terme [$\sigma_g\,(3\,s)$ usw.], die von π_g wieder fast 6 eVolt entfernt ist.

Da man zufolge dieses verhältnismäßig einfachen Baues keine zu große Termauswahl erhält, wird die Deutung des N_2-Spektrums sehr erleichtert.

Etwas überraschend ist es, daß der tiefste angegebene Term, der beim Zusammenführen der Zentren in einen $2\,s$-Atomterm übergeht, ganz wesentlich die Eigenschaften eines $d\sigma$-Termes hat, während der Term bei 16,0 eVolt, der bei Vereinigung der Kerne in $3\,s$ übergeht, die Eigenschaften eines $2\,s\sigma$-Termes übernommen hat. Daß der tiefste angegebene Term die Eigenschaften von $3\,d\,\sigma$ hat, ist ganz analog zum H_2^+, wo auch bei großem Kernabstande $3\,d\,\sigma$ sehr tief liegt.

Man muß annehmen, daß der Term σ_u bei 2,6 eVolt bei Trennung der Zentren in einen $2\,p$-Atomterm übergeht. Er ist also bereits außerordentlich stark angehoben, so daß Konfigurationen, die ein solches Elektron enthalten, wahrscheinlich überhaupt nicht stabil sind.

Der experimentelle Befund, daß der Gleichgewichtsabstand für den Term $\sigma_u\,\pi_u^4\,\sigma_g^3\,{}^2\Sigma_u^+$ des N_2^+ kleiner ist als der für den Grundzustand des N_2, deutet darauf hin, daß der Term $\sigma_u\,(2\,s)$ für $\varrho = 2{,}072$ höher liegt als für $\varrho = 2{,}291$. Das umgekehrte Ergebnis der Rechnung kann nicht als reell angesehen werden.

Anwendung auf das N_2-Spektrum und Vergleich mit dem Experiment.

Ein Maß für die Genauigkeit der Methode geben die Energien, die wir für die verschiedenen aus der Molekel durch Ionisation erzeugbaren Rümpfe erhalten. Man würde dabei größere Fehler in Kauf nehmen. Die folgende Zusammenstellung gibt die empirischen und theoretischen Energiedifferenzen zwischen dem Minimum der Schwingungskurve des N_2-Grundzustandes und denjenigen der verschiedenen N_2^+-Terme. Da die Schwingungsquanten der verschiedenen in Betracht kommenden Zustände äußerst ähnlich sind, sind die gegebenen Werte bei der benutzten Genauigkeit gleich den Differenzen der nullten Schwingungsniveaus. Die theoretischen Werte wurden gewonnen, indem die Terme eines Elektrons für den Gleichgewichtsabstand des entsprechenden N_2^+-Termes durch lineare Interpolation bestimmt wurden. Die kleine Änderung, die daher rührt, daß diese Kernabstände nicht identisch sind mit der Gleichgewichtslage des N_2-Grundtermes, hat keine Bedeutung, da die in Betracht kommenden Zentrenabstände sehr nahe beieinander liegen. Es ergibt sich bei Abtrennung von

	Theoretisch	Experimentell
σ_u (Übergang in $\sigma_u \pi_u^4 \sigma_g^2\ ^2\Sigma_u^+$)	20,7 eVolt	18,9—19,7 eVolt
π_u („ „ $\sigma_u^2 \pi_u^3 \sigma_g^2\ ^2\Pi_u$)	$\sim$ 18 „	nicht bekannt
σ_g („ „ $\sigma_u^2 \pi_u^4 \sigma_g\ ^2\Sigma_g^+$)	16,6 „	15,7—16,5 eVolt

Es herrscht also zwischen experimentellen und berechneten Werten befriedigende Übereinstimmung. Man muß sie vielleicht etwas als zufällig bezeichnen, besonders für den Grundterm $^2\Sigma_g^+$. Es scheint, daß der genaue empirische Wert näher bei 15,7 eVolt liegt als bei 16,5, so daß die Methode vielleicht einen etwas zu großen Wert ergeben hat. Die Ungenauigkeit ist noch größer bei $^2\Sigma_u^+$, wo der berechnete Wert schon stärker außerhalb der experimentellen Unsicherheit liegt. Die Differenz der beiden Σ-Terme ist ja empirisch genau bekannt (3,15 eVolt gegen den theoretischen Wert 4,1 eVolt).

Der $^2\Pi_u$-Term ist noch nicht gefunden. Seine Existenz ist aber sichergestellt durch Störungen, die der $^2\Sigma_u^+$-Term erleidet[1]). Die Tatsache, daß das dem Übergang $^2\Pi_u \to {}^2\Sigma_g^+$ entsprechende Spektrum nicht gefunden ist, erklärt man sich damit, daß die beiden Terme sehr nahe beieinander liegen. Der Übergang fällt dann in das schlecht beobachtbare Ultrarot, oder er wird durch die erste positive Stickstoffgruppe verdeckt.

[1]) W. H. I. Childs, Proc. Roy. Soc. London (A) **137**, 641, 1932.

Die Anwendung der bisherigen Ergebnisse auf das N_2 erfolgt an Hand der Fig. 2. Es sind darin links aufgetragen die tiefsten Terme, die die Rechnung für das N_2 ohne Berücksichtigung der feineren Elektronenwechselwirkung bei dem Kernabstande $\varrho = 2{,}291$ liefert. Dabei sind die Energien, um die die N_2^+-Terme über dem Nullniveau, dem Grundzustande des N_2, liegen, nach unserem Modell die Energien eines Elektrons auf den Bahnen σ_u (20,1 eVolt), π_u (17,0 eVolt) und σ_g (16,0 eVolt). Die Differenzen zwischen den N_2^+-Termen und den N_2-Niveaus sind die Energien des Elektrons

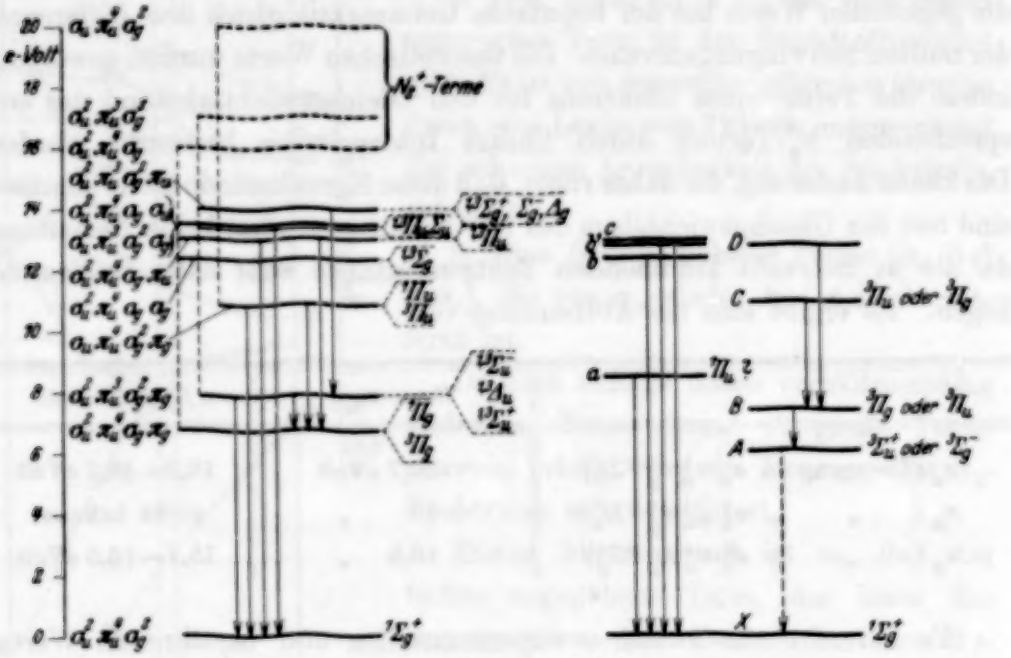


Fig. 2. Theoretisches und empirisches Schema der N_2-Terme.

auf den Bahnen unserer Gruppen 2 und 3 (π_g und höhere Terme). Es ist an den Termen angedeutet, welche Aufspaltung man bei Einführung der Elektronenwechselwirkung zu erwarten hat. Diese Angaben haben nur größenordnungsmäßige Bedeutung.

Rechts ist in der Figur das Schema der empirisch bekannten Elektronenterme des N_2 angegeben. Die Lage der Singulettniveaus relativ zum Grundterm ist aus spektroskopischen Daten genau bekannt. Dagegen ist die Lage des Triplettsystems unsicher. Man kennt für die Lage des tiefsten Termes A eine obere Grenze von 8,2 eVolt aus Elektronenstoßmessungen von Sponer. In der Figur ist aber A nach den Angaben von Vegard[1]) bei 6,2 eVolt angebracht. Diese Festlegung stützt sich auf die Ähnlichkeit im Schwingungstermverlauf des von Vegard in festem Stickstoff beobachteten ε-Systems mit den Termen X und A[2]). Vegard deutet sein ε-System

[1]) L. Vegard, ZS. f. Phys. **75**. 30, 1932. — [2]) Ich hatte Gelegenheit, in eine unveröffentlichte Arbeit von H. Sponer über diesen Gegenstand Einblick zu nehmen.

als Interkombination $A \to X$. Diese Festlegung des Triplettsystems scheint aber eine kleine Diskrepanz mit den für die Dissoziationsenergie des Grundzustandes meist angegebenen Werten (7,9 bis 9,5 eVolt) zur Folge zu haben. Die Extrapolation der Schwingungsquanten liefert für A die Dissoziationsenergie von ungefähr 3,7 eVolt. Die Energie der Dissoziationsprodukte liegt dann etwa 9,9 eVolt über dem Grundzustand des N_2. Nimmt man an, daß A in N (^4S) + N (^4S) dissoziiert, so ist dieser Wert zugleich die Trennungsarbeit des Grundzustandes. Dissoziiert aber A in N (^4S) + N (^2D), so liegt die Dissoziationsenergie des Grundzustandes in der Höhe von 7,5 eVolt.

Bei X, A, B und C ist durch Untersuchung der Rotationsstruktur der Termcharakter gut bekannt. X ist $^1\Sigma_g^+$, A ist nach Naudé[1]) $^3\Sigma_u^+$ oder $^3\Sigma_g^-$, B und C sind beide regelrechte $^3\Pi$-Terme. Wenn der Charakter von A genau festgelegt ist, ist er nach den Kombinationsbeziehungen auch für die übrigen Terme des Triplettsystems bekannt: Ist A ein $^3\Sigma_u^+$-Term ($^3\Sigma_g^-$), so ist B gerade (ungerade), C und D sind beide ungerade (gerade).

Man nimmt an, daß D entweder $^3\Sigma$ oder $^3\Delta$ ist. Zufolge einer kurzen Notiz von Appleyard[2]) soll a ein $^1\Pi_u$-Niveau sein. Über die anderen Terme ist nichts Sicheres bekannt.

Wie man aus der Fig. 2 ohne weiteres ersieht, ist die Deutung für die beiden tiefsten Triplettniveaus schon auf Grund der Termlage eindeutig festgelegt: $A = \sigma_u^2 \pi_u^3 \sigma_g^2 \cdot \pi_g\, ^3\Sigma_u^+$ und $B = \sigma_u^2 \pi_u^4 \sigma_g \cdot \pi_g\, ^1\Pi_g\,(r)$. Die Rechnung zeigt also, daß von den beiden Möglichkeiten für A ($^3\Sigma_g^-$ oder $^3\Sigma_u^+$) nur die letztere in Betracht kommt. Es ist ganz unmöglich, anzunehmen, A sei $^3\Sigma_g^-$, da der erste Term dieser Art, $\sigma_u^2 \pi_u^3 \sigma_g^2 \cdot \pi_u\, ^3\Sigma_g^-$ bei ungefähr 14 eVolt liegt. Coster und Mitarbeiter[3]) entschieden sich für $^3\Sigma_g^-$, um durch das strengere Verbot eines $g \longleftrightarrow g$-Überganges den Sprung $A \to X$ auszuschließen. Da dieses Spektrum aber vermutlich doch gefunden ist (Vegard, l. c.), liegt auch in dieser Hinsicht kein Bedenken gegen eine Deutung von A als $^3\Sigma_u^+$ vor.

Bei der Identifikation von C kann man zunächst alle Möglichkeiten ausschließen, die die Anordnung $\pi^3\,\sigma$ enthalten, da diese verkehrte Triplette liefern würden, während sie regelrecht sein müssen. Nach der Rechnung kommen energetisch zwei Möglichkeiten in Frage: $\sigma_u \pi_u^4 \sigma_g^2 \cdot \pi_g\, ^3\Pi_u\,(r)$ und $\sigma_u^2 \pi_u^4 \sigma_g \cdot \pi_u\, ^3\Pi_u\,(r)$. Auf Grund der Termlage allein kann eine Entscheidung zugunsten der einen oder der anderen Anordnung nicht getroffen

---

[1]) S. M. Naudé, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 114, 1932. — [2]) E. T. S. Appleyard, Phys. Rev. **41**, 254, 1932. Appleyards Angabe stützt sich auf das Aussehen der Banden, nicht auf eine Untersuchung der Rotationsstruktur. — [3]) D. Coster, F. Brons u. A. v. d. Ziel, ZS. f. Phys. **84**, 304, 1933.

werden, obwohl im ersteren Falle bessere numerische Übereinstimmung herrscht. Vergleicht man die theoretischen Differenzen $C \to B$ mit der empirischen, so gibt man der ersten Deutung den Vorzug[1]).

Den genauen Vergleich zwischen Rechnung (ohne Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung) und Erfahrung gibt folgende Zusammenstellung, wobei auch die empirischen Termwerte auf den Zentrenabstand $\varrho = 2{,}291$ reduziert worden sind. Da es sich dabei um eine verhältnismäßig geringe Änderung des Kernabstandes handelt, ist es berechtigt, bei dieser Reduktion für die Schwingungsenergie eine Morsekurve zu verwenden, wobei die Dissoziationsarbeit durch Extrapolation der Schwingungsquanten bestimmt ist $\left(D = \frac{\omega_e^2}{4 x_e \omega_e}\right)$. (Alle Angaben in eVolt.)

	Theoretisch	Experimentell nach Vegard	Experimentell nach Sponer
C: $\sigma_u \pi_u^4 \sigma_g^2 \cdot \pi_g\, {}^3\Pi_u(r)$	$< 10{,}9$	10,5	12,5
B: $\sigma_u^2 \pi_u^4 \sigma_g \cdot \pi_g\, {}^3\Pi_g(r)$	$< 6{,}8$	6,7	8,7
A: $\sigma_u^2 \pi_u^3 \sigma_g^2 \cdot \pi_g\, {}^3\Sigma_u^+$	$< 7{,}8$	5,7	7,7

Das $<$-Zeichen bei den theoretischen Werten deutet den Einfluß der Elektronenwechselwirkung an.

Der auffallendste Unterschied zwischen theoretischen und experimentellen Werten ist das Ergebnis, daß A theoretisch höher liegt wie B. Dies ist einfach das Abbild der Tatsache, daß $\sigma_g(2p)$ theoretisch (und wie die Analogie von BO, CO^+ und CN mit N_2^+ zeigt, wahrscheinlich auch experimentell) höher liegt wie $\pi_u(2p)$. Daß bei Benutzung des Modells von Rest und Leuchtelektron A höher kommt wie B ist daher auch vernünftig, allerdings kann die Größe der Umkehrung durch Ungenauigkeiten der Rechnung gefälscht sein. Die Tatsache, daß empirisch A tiefer liegt wie B, muß man wohl als eine Folge der Elektronenwechselwirkung ansehen. Die Betrachtung der Anordnung $\pi_u^3 \pi_g$ ergibt, daß ${}^3\Sigma_u^+$ der tiefste der Terme ist, die aus dieser Konfiguration entstehen können (s. Anhang). Da die Aufspaltung hier größer sein wird als bei $\pi\sigma$, ist eine Umkehrung der Termreihenfolge möglich.

Wenn die Rechnung auch nicht die Genauigkeit beanspruchen kann, eine Entscheidung zwischen dem Vegardschen und dem Sponerschen Wert für die Lage von A relativ zum Grundterm herbeizuführen, so sind die Ergebnisse mit dem Vegardschen Wert doch wesentlich besser ver-

[1]) Für diese Deutung vgl. auch R. S. Mulliken, Rev. of Mod. Phys. **4**, 1, 1932.

träglich wie mit dem Sponerschen, besonders wenn man noch die Elektronenwechselwirkung berücksichtigt. Dabei würden alle Terme nach unten rücken.

Von den anderen Eigenschaften der Terme lassen sich zwar einige auf Grund der angegebenen Elektronenanordnungen verstehen: der Gleichgewichtsabstand ist am größten bei A, am kleinsten bei C, das Schwingungsquant verhält sich umgekehrt. Dagegen ordnet sich die Dissoziationsarbeit nur für A und B ein: sie ist für B größer wie für A, wie es theoretisch zu erwarten ist, dagegen ist sie am kleinsten bei C, wo man den größten Wert erwarten sollte. Man kann sich dies erklären als Beeinflussung durch einen anderen Term gleicher Rasse (der etwa durch Anregung von zwei Elektronen entsteht, so daß ihn die Rechnung nicht geliefert hat). Der Schnitt mit diesem hypothetischen zweiten Term gleicher Rasse wird vermieden; der Verlauf des Termes bei großem Kernabstande ist dann durch eine andere Elektronenkonfiguration bestimmt als bei kleinerem.

An Termen, die zur Deutung von D herangezogen werden können (vermutlich $^3\Sigma_u$ oder $^3\Delta_u$, die zugleich mit B durch Sprung von nur einem Elektron kombinieren), hat die Rechnung nur einen ergeben: $\sigma_u^2\,\pi_u^4\,\sigma_g \cdot \sigma_u\,^3\Sigma_u^+$ bei 13,4 eVolt. Eine solche Konfiguration würde zwar erklären, warum keine der höheren Schwingungsniveaus von D beobachtet sind, da der Term infolge der stark lockernden Wirkung von $\sigma_u\,(2\,p)$ ein sehr flaches Minimum bei großem Kernabstande haben würde, wenn er überhaupt stabil ist. Doch würde Anregung von zwei Elektronen qualitativ dieselbe Wirkung haben, da aus energetischen Gründen nur Anregung auf zwei — ebenfalls lockernde — π_g-Bahnen in Frage käme ($\sigma_u\,\pi_u^4\,\sigma_g \cdot \pi_g^2\,^3\Sigma_u$ oder $^3\Delta_u$). Da diese Terme vermutlich ebenfalls in der Nähe liegen, muß auf eine Deutung von D verzichtet werden.

Über das Singulettsystem sind nicht so weit reichende Angaben möglich wie über das Triplettsystem. Schon a ist nur schwer zu verstehen, wenn er ein $^1\Pi_u$-Term ist, da die Rechnung kein Niveau liefert, das energetisch in Frage kommen könnte. Der nächste Term der Art, $\sigma_u\,\pi_u^4\,\sigma_g^2 \cdot \pi_g\,^1\Pi_u$ liegt theoretisch ungefähr 3 eVolt höher. Da allerdings der Rumpf $\sigma_u\,\pi_u^4\,\sigma_g^2$ relativ zu $\sigma_u^2\,\pi_u^4\,\sigma_g$ sicher ungefähr 1 eVolt tiefer liegt, als ihn die Rechnung ergeben hat (vgl. die theoretische und empirische Differenz des $^2\Sigma_u \to {}^2\Sigma_g$-Überganges beim N_2^+), so vermindert sich auch die Differenz zwischen dem theoretischen Werte $\sigma_u\,\pi_u^4\,\sigma_g^2 \cdot \pi_g\,^1\Pi_u$ und dem empirischen Werte von a auf ungefähr 2 eVolt. Betrachtet man trotz dieser noch verbleibenden Differenz a als $\sigma_u\,\pi_u^4\,\sigma_g^2 \cdot \pi_g\,^1\Pi_u$, so muß man annehmen, daß die zugehörige Triplettkomponente der Beobachtung bis jetzt entgangen ist. Da sie tiefer liegen würde wie a, wäre es natürlich nicht mehr möglich, sie mit C gleich-

zusetzen, wie es oben geschehen ist. Man müßte dann C als $\sigma_u^2 \pi_u^4 \sigma_g \pi_u {}^3\Pi_u$-Term deuten, obwohl $\sigma_u \pi_u^4 \sigma_g^2 \cdot \pi_g {}^3\Pi_u$ bessere Übereinstimmung zwischen Rechnung und Erfahrung ergab. Man kann auch nicht annehmen, daß für a ein Niveau in Frage kommt, bei dem zwei Elektronen auf angeregten Bahnen laufen, da der Term ja mit dem Grundzustand kombiniert. Mulliken, l. c., identifizierte vor dem Erscheinen der Notiz von Appleyard — unter Vorbehalt — a mit $\sigma_u^2 \pi_u^3 \sigma_g^2 \cdot \pi_g {}^1\Sigma_u^+$. Es ist dies auch nach den Ergebnissen der Rechnung der einzige Term, der in dieser Gegend liegt und mit dem Grundzustand kombiniert.

Für die übrigen Terme b, b' und c des Singulettsystems liegen gar keine näheren empirischen Anhaltspunkte vor. Überdies gehört b' vermutlich dem N_2 gar nicht an und soll daher auch nicht weiter berücksichtigt werden. Es sind auch hier wegen der Kombination mit dem Grundzustand die Auswahlmöglichkeiten dadurch eingeschränkt, daß nur Anregung eines Elektrons in Frage kommt. Es kommen vor allen Dingen $\sigma_u^2 \pi_u^4 \sigma_g \cdot \pi_u {}^1\Pi_u$ und $\sigma_u^2 \pi_u^3 \sigma_g^2 \cdot \sigma_g {}^1\Pi_u$ in Betracht. In beiden Fällen stimmen die berechneten Energien recht gut mit der Erfahrung (genauer Vergleich ist nicht möglich, da die Gleichgewichtslagen nicht bekannt sind). Es ist aber nicht ganz sicher, daß diese Terme nun auch wirklich b und c entsprechen.

Fig. 2 zeigt, daß das Stickstoffspektrum noch viel mehr tiefe Terme besitzen muß, als bis jetzt gefunden sind. Wenn man die Höhe der Dissoziationsprodukte über dem Grundzustande berücksichtigt, findet man, daß sicher einige von ihnen stabilen Molekelzuständen entsprechen. Z. B. sollte man noch ein Spektrum $B \to \sigma_u^2 \pi_u^3 \sigma_g^2 \cdot \pi_g {}^3\Delta_u$ erwarten, ebenso $\sigma_u^2 \pi_u^4 \sigma_g \cdot \pi_u {}^3\Pi_u \to B$ und $\sigma_u^2 \pi_u^3 \sigma_g^2 \cdot \pi_u {}^3\Sigma_g^+ \to A$. Auch im Singulettsystem sind noch mehrere Übergänge zwischen tieferen Termen möglich. Daß man die meisten dieser Spektren nicht gefunden hat, wird man sich dadurch erklären, daß mit der Termhöhe die Zahl der Terme stark wächst, so daß die einzelnen Niveaus leicht durch Prädissoziation instabil werden. Daß dies richtig ist, zeigt die Tatsache, daß bei C nur die ersten fünf Schwingungsniveaus beobachtet sind, bei D, b, b' und c überhaupt nur noch ein einziges. Da überdies zahlreiche Stickstoffbanden noch nicht eingeordnet sind[1]), braucht man wohl nicht weiter nach Gründen zu suchen, warum die einzelnen Terme noch nicht beobachtet sind.

Zum Schluß noch ein Wort über die Möglichkeit, die Ergebnisse der Rechnung auch auf andere Molekeln anzuwenden. Wie schon eingangs betont, sind diese Möglichkeiten nicht sehr weitreichend. Am ehesten würde man noch eine Übereinstimmung bei der dem N_2 sehr ähnlichen Molekel CO

---

[1]) R. T. Birge u. J. J. Hopfield, Astrophys. Journ. **68**, 257, 1928 u. a.

mit ebenfalls 14 Elektronen erwarten. Ohne auf die Anwendung im einzelnen einzugehen, die, soweit sie möglich ist, nichts Neues über das beim Stickstoff Gesagte hinaus bringt, soll doch ein sofort auffallender Umstand erwähnt werden. Die angeregten Terme des CO zerfallen, ähnlich wie die des N_2 in zwei Gruppen: eine tiefe Gruppe aus A, a, a' und d und eine höhere Gruppe, die von der ersten durch eine deutliche Lücke getrennt ist. Man kann dies ohne weiteres auf Grund der isolierten Lage des π_g-Termes im Schema Rest-Leuchtelektron verstehen.

Es soll nun noch untersucht werden, wieweit eine Anwendung auf das NO (mit 15 Elektronen) möglich ist. Wir nehmen an, daß die Zufügung des einen Elektrons das Potential nicht wesentlich ändert und vernachlässigen die wegen der Ungleichheit der Kerne eigentlich noch nötige Bildung von Linearkombinationen aus geraden und ungeraden Termen. (Zur Vermeidung von Verwirrung sollen die Symbole g und u beibehalten werden). Da andererseits ein Rumpf auftritt, der aus einer abgeschlossenen Schale besteht ($\sigma_u^2\,\pi_u^4\,\sigma_g^2\ ^1\Sigma^+$ des NO^+) haben wir einen Fall vor uns, bei dem die Trennung in Rest und Leuchtelektron gut gerechtfertigt ist. Der Grundterm X ist $\sigma_u^2\,\pi_u^4\sigma_g^2\cdot\pi_g\ ^2\Pi$ und hat theoretisch ein Ionisierungspotential von 9,0 eVolt (Termwert von π_g). Der empirische Wert ist 9,4. Von den angeregten Termen kann man A, C und D auf den Rest $\sigma_u^2\,\pi_u^4\,\sigma_g^2$ aufbauen, da bei ihnen der Gleichgewichtsabstand sehr deutlich kleiner ist als beim Grundzustand. (Ersatz des lockernden π_g-Elektrons durch ein nichtlockerndes.) Für B muß man vermutlich einen anderen Rest annehmen. Folgende Zusammenstellung gibt die Resultate.

Termbezeichnung	Termwert theoretisch	Term empirisch	
$\sigma_u^2\,\pi_u^3\,\sigma_g^2\cdot\pi_g^2\ ^1\Pi$	9,0 eVolt	B	7,5
$\sigma_u^2\,\pi_u^4\,\sigma_g^2\cdot\pi_u^2\ ^2\Pi$	6,0	?	
$\sigma_u^2\,\pi_u^4\,\sigma_g^2\cdot\sigma_g(3p)\ ^2\Sigma^+$	7,0	C	6,7
$\sigma_u^2\,\pi_u^4\,\sigma_g^2\cdot\sigma_g(3s)\ ^2\Sigma^+$	5,5	A	5,8
$\sigma_u^2\pi_u^4\,\sigma_g^2\cdot\pi_g\ ^2\Pi$	0	X	0

Die Angaben beziehen sich auf den Gleichgewichtsabstand des Grundzustandes. Die Umrechnung ist dieselbe wie beim N_2. Dies ist bedenklich bei B, da man wegen des schon recht beträchtlichen Unterschiedes im Gleichgewichtsabstand von X und B nicht sicher ist, wieweit eine Anwendung der Morsekurve zur Umrechnung der empirischen Terme berechtigt ist.

Mulliken hat gewichtige Gründe dafür geltend gemacht, daß B der Konfiguration $\sigma_u^2\,\pi_u^3\,\sigma_g^2\cdot\pi_g^2\ ^2\Pi$ entspricht. Da unsere Methode für eine

solche Konfiguration keine geeignete Annäherung ist, so ist auch die bei ihrer schematischen Anwendung sich ergebende schlechte Übereinstimmung kein Argument gegen Mullikens Deutung.

Anhang.

Bestimmung der Termreihenfolge bei der Elektronenanordnung $\pi^3\pi'$.

Um uns über die Lage der einzelnen Komponenten dieser Konfiguration zu unterrichten, nähern wir die Eigenfunktionen der einzelnen Terme an durch Linearkombinationen aus Produkten von Eigenfunktionen eines Elektrons in einem rotationssymmetrischen Felde. Es werde die Eigenfunktion des π-Elektrons mit $f^{\pm}$, die des π'-Elektrons mit $g^{\pm}$ bezeichnet. $f^{\pm}$ (bzw. $g^{\pm}$) ist eine Abkürzung für $fe^{\pm i\varphi}$ (bzw. $ge^{\pm i\varphi}$). Wir können annehmen, daß diese Funktionen orthogonal und normiert sind. Den Spinanteil eines Elektrons bezeichnen wir mit σ bzw. τ. Wir bauen nun nach dem Vorgang von Slater unter Berücksichtigung des Spinanteils die Eigenfunktionen Ψ richtiger Symmetrie. Dies sind die folgenden[1]):

$$^3\Delta : \frac{1}{\sqrt{4!}} \sum_P (-1)^P \tau_1 f_1^+ \cdot \sigma_2 f_2^+ \cdot \sigma_3 f_3^- \cdot \sigma_4 g_4^+,$$

$$^3\Sigma^{\pm} : \frac{1}{\sqrt{2}\sqrt{4!}} \sum_P (-1)^P [\tau_1 f_1^+ \cdot \sigma_2 f_2^+ \cdot \sigma_3 f_3^- \cdot \sigma_4 g_4^- \pm \tau_1 f_1^- \cdot \sigma_2 f_2^- \cdot \sigma_3 f_3^+ \cdot \sigma_4 g_4^+].$$

$$^1\Delta : \frac{1}{\sqrt{2}\sqrt{4!}} \sum_P (-1)^P \{\tau_1 f_1^+ \cdot \sigma_2 f_2^+ \cdot \tau_3 f_3^- \cdot \sigma_4 g_4^+ - \tau_1 f_1^+ \cdot \sigma_2 f_2^+ \cdot \sigma_3 f_3^- \cdot \tau_4 g_4^+\},$$

$$^1\Sigma^+ : \frac{1}{\sqrt{4}\sqrt{4!}} \sum_P (-1)^P \{[\tau_1 f_1^+ \cdot \sigma_2 f_2^+ \cdot \sigma_3 f_3^- \cdot \tau_4 g_4^- + \tau_1 f_1^- \cdot \sigma_2 f_2^- \cdot \sigma_3 f_3^+ \cdot \tau_4 g_4^+]$$
$$- [\tau_1 f_1^+ \cdot \sigma_2 f_2^+ \cdot \tau_3 f_3^- \cdot \sigma_4 g_4^- + \tau_1 f_1^- \cdot \sigma_2 f_2^- \cdot \tau_3 f_3^+ \cdot \sigma_4 g_4^+]\},$$

$$^1\Sigma^- : \frac{1}{\sqrt{2}\sqrt{4!}} \sum_P (-1)^P [\tau_1 f_1^+ \cdot \sigma_2 f_2^+ \cdot \tau_3 f_3^- \cdot \sigma_4 g_4^- - \tau_1 f_1^- \cdot \sigma_2 f_2^- \cdot \tau_3 f_3^+ \cdot \sigma_4 g_4^+].$$

Bei $^1\Sigma^-$ gibt es außer der angegebenen Funktion Ψ noch eine zweite:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2}\sqrt{4!}} \sum_P (-1)^P [\tau_1 f_1^+ \cdot \sigma_2 f_2^+ \cdot \sigma_3 f_3^- \cdot \tau_4 g_4^- - \tau_1 f_1^- \cdot \sigma_2 f_2^- \cdot \sigma_3 f_3^+ \cdot \tau_4 g_4^+],$$

---

[1]) $\sum_P$ bedeutet Summation über alle Permutationen. Die Indizes bezeichnen die Elektronen.

die eigentlich auch noch zu berücksichtigen wäre. Die Eigenfunktion von $^1\Sigma^-$ ergibt sich als Linearkombination von Ψ und Φ; eine zweite Linearkombination gehört zu $^3\Sigma^-$. Die beiden Funktionen kombinieren aber in Wirklichkeit nicht miteinander, denn es ist

$$(\Psi, H\Phi) = -(f_3^- g_4^-, \frac{e^2}{r_{34}} g_3^- f_4^-) + (f_1^+ g_4^-, \frac{e^2}{r_{14}} g_1^+ f_4^-) = 0.$$

Überdies gilt selbstverständlich $(\Psi, H\Psi) = (\Phi, H\Phi)$, es fallen also $^3\Sigma^-$ und $^1\Sigma^-$ zusammen und es genügt, die Termberechnung mit Ψ (oder Φ) allein durchzuführen.

Mit den Eigenfunktionen hat man nun den Mittelwert über den (spinfreien) Energieoperator zu bilden. Man erhält dadurch

$$E = (\Psi, H\Psi).$$

Führt man diese Integrationen aus, so ergibt sich für

$$^3\Sigma^-: E = C + a \qquad ^1\Sigma^-: E = C + a,$$
$$^3\Delta: E = C \qquad ^1\Delta: E = C + 2b,$$
$$^3\Sigma^+: E = C - a \qquad ^1\Sigma^+: E = C - a + 4c.$$

Dabei ist

$$a = \left(f_1^+ g_2^-, \frac{e^2}{r_{12}} f_1^- g_2^+\right) = \int \frac{e^2}{r_{12}} f_1^2 g_2^2 \cos 2(\varphi_1 - \varphi_2)\, d\tau_1\, d\tau_2,$$

$$b = \left(f_1^+ g_2^-, \frac{e^2}{r_{12}} g_1^- f_2^+\right) = \int \frac{e^2}{r_{12}} f_1 g_1 f_2 g_2 \cos 2(\varphi_1 - \varphi_2)\, d\tau_1\, d\tau_2,$$

$$c = \left(f_1^+ g_2^+, \frac{e^2}{r_{12}} g_1^+ f_2^+\right) = \int \frac{e^2}{r_{12}} f_1 g_1 f_2 g_2\, d\tau_1\, d\tau_2.$$

C ist eine Summe ähnlicher Integrale, die man nicht weiter zu betrachten braucht, da sie in allen Termen gleichmäßig vorkommt.

Betrachten wir nun die Integrale im einzelnen. Man kann leicht einsehen, daß $a > 0$ sein wird. Man integriert etwa $\frac{f_1^2 g_2^2}{r_{12}}$ über alle Veränderlichen mit Ausnahme von $\varphi_1 - \varphi_2$. Wegen des Faktors $1/r_{12}$ wird man ein Integral bekommen, das bei $\varphi_1 - \varphi_2 = 0$ ein steiles Maximum, bei $\varphi_1 - \varphi_2 = \pi$ ein flaches Minimum besitzt. In einer Fourier-Entwicklung wird daher der Koeffizient von $\cos 2(\varphi_1 - \varphi_2)$, unser a, mit positivem Zeichen auftreten. Da in b und c der Integrand nicht dauernd positiv ist, kann man diesen Schluß hier nicht mit gleicher Sicherheit ziehen. Es ist

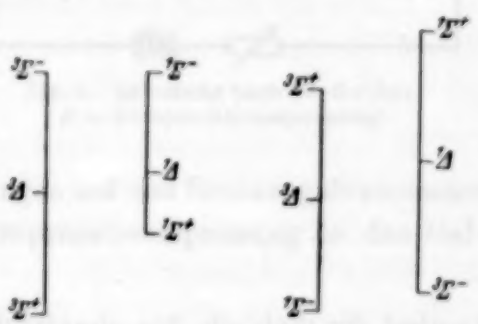


Fig. 3a. Fig. 3b.

Terme der Konfiguration

$\pi^3\,\pi'$ $\pi\,\pi'$

aber wegen des Faktors $1/r_{12}$ sehr wahrscheinlich, daß auch b und c größer als Null sind und $c > b$ ist.

Diese Aussagen genügen für ein qualitatives Schema der Termreihenfolge (Fig. 3a). Im Singulettsystem sind noch Abweichungen von der Figur möglich. Es könnte etwa $^1\Sigma^+$ noch höher liegen wie $^1\Delta$. Doch ist auf jeden Fall $^3\Sigma^+$ der tiefste Term.

Die Termreihenfolge ist vollkommen anders als bei $\pi\pi'$[1]). Es ergibt sich für diese Konfiguration nach derselben Methode wie bei $\pi^3\pi'$ für

$$^3\Sigma^+\colon E = \bar{C} + a - b \qquad ^1\Sigma^+\colon E = \bar{C} + 2c + (a+b),$$
$$^3\Delta\ \colon E = \bar{C} \qquad ^1\Delta\ \colon E = \bar{C} + 2c,$$
$$^1\Sigma^-\colon E = \bar{C} - (a-b) \qquad ^3\Sigma^-\colon E = \bar{C} + 2c - (a+b),$$

a, b und c sind dieselben Integrale wie oben. Fig. 3b zeigt die Resultate für $\pi\pi'$.

Die Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Hund ausgeführt. Für viele Ratschläge und für Ermutigung während der Durchführung der langwierigen numerischen Rechnungen danke ich ihm herzlich.

Leipzig, Institut für theoretische Physik der Universität.

---

[1]) Eine kurze qualitative Diskussion von $\pi\pi'$ findet sich bereits bei Mulliken, l. c.

Über ein neuartiges Röhrengalvanometer.

Von **G. Barth** in Dresden.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 25. November 1933.)

Es wird eine Einröhren-Brückenschaltung beschrieben, die durch zwei neue Schaltmaßnahmen gekennzeichnet ist: 1. Verwendung einer Doppelgitterröhre, bei welcher außer dem Anodenkreis auch der Raumladegitterkreis in der Brücke liegt. 2. Um den Einfluß einer Änderung der Brückenspannung auf das Brückengalvanometer zu vermeiden, wird in einen Brückenzweig eine Kompensationsspannung gelegt, die man als Spannungsabfall an einem Widerstand, der vom Heizstrom der Röhre durchflossen ist, gewinnt. Diese Art der Kompensation bleibt nicht auf Röhrenschaltungen beschränkt, sondern ist allgemein auf Brückenschaltungen anwendbar.

Das Bestreben, die Empfindlichkeit der Röhrengalvanometer zu vergrößern, hängt mit dem Problem zusammen, einen Einfluß der Änderung der Röhrenspannungen auf das Strommeßinstrument dieser Schaltungen zu vermeiden. Versuchte man das früher hauptsächlich mit Zweiröhren-Brücken zu erreichen, finden sich in der letzten Zeit auch Versuche mit Brückenschaltungen, die nur eine Röhre enthalten. Dabei trachtet man mit dem Vorteil der Verwendung nur einer Röhre, noch die Vorzüge einfacher Einstellung und leichter Bedienung zu verbinden. Unter den bekannten Einröhrenschaltungen kann die Brückenschaltung von W. Soller[1]) (Fig. 1) als die vollkommenste bezeichnet werden. Für diese Schaltung sind zwei Gesichtspunkte kennzeichnend, einmal, alle Spannungen aus einer einzigen Spannungsquelle herzuleiten, um nur die Schwankungen dieser einen Spannung berücksichtigen zu müssen und zweitens, einen Einfluß dieser Schwankungen auf das Brückengalvanometer durch Einführung einer konstanten Kompensationsspannung in den Galvanometerkreis zu vermeiden.

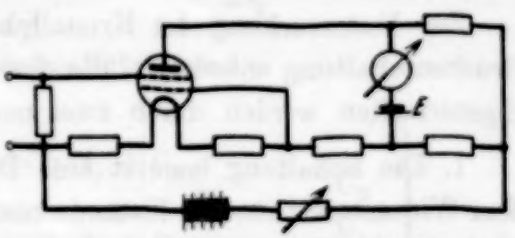


Fig. 1. Schaltung nach W. Soller, E = Kompensationsspannung.

Diese Schaltung weist noch drei Übelstände auf, die dadurch bedingt sind, daß die Kompensationsspannung *im Galvanometerkreis liegt*. Dadurch

---

[1]) W. So'ler, Rev. Sci. Inst. **3**, 416, 1932. Nach Beendigung der Arbeit erschien eine etwas verbesserte Schaltung von L. A. Turner und C. O. Siegelin, Rev. Sci. Inst. **4**, 429, 1933. Die Ausführungen über die Schaltung von Soller behalten auch für diese Schaltung ihre Gültigkeit.

ist es erstens nicht möglich, alle Spannungen — auch diese Hilfsspannung — aus einer gemeinsamen Stromquelle zu entnehmen, was einer weiteren Vereinfachung der Schaltung in Aufbau, Kompensation und Bedienung hinderlich ist. Unangenehmer ist der zweite Übelstand, daß sich Schwankungen dieser Spannungsquelle direkt auf das Brückengalvanometer auswirken und nicht mitkompensiert werden können. Das erfordert die Verwendung von besonders konstanten Spannungsquellen (Normalelementen), die auch gegen Temperaturänderungen besonders geschützt werden müssen. Die Verwendung solcher Elemente gestattet nicht eine willkürliche Spannung herzustellen (da eine Stromentnahme und damit Potentiometeranordnungen zu vermeiden sind), sondern nur Vielfache der Elementspannungen. Das bedingt den dritten Nachteil, daß die Kompensationsspannung den Brückenbedingungen nicht willkürlich angepaßt werden kann. Dadurch können die Spannungsverhältnisse der Röhre und der Anodenwiderstand nicht ganz willkürlich auf besonders günstige Werte eingestellt werden, sondern sie sind zum Teil durch die Größe der Hilfsspannung mit bestimmt.

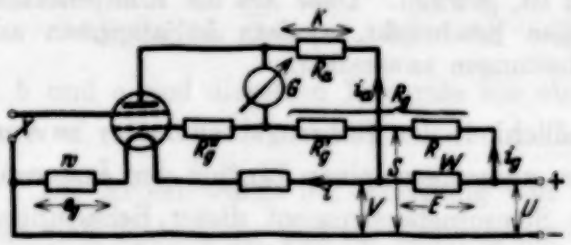


Fig. 2. Neue Schaltung.
Die Kompensationsspannung E liegt im Anodenkreis der Röhre.

Zur Untersuchung des Kristallphotoeffektes[1]) wurde eine Einröhren-Brückenschaltung entwickelt, die diese Nachteile vermeidet (Fig. 2). Ihre Eigenschaften werden durch zwei neue Schaltmaßnahmen bestimmt:

1. Die Schaltung benutzt eine Doppelgitterröhre, bei welcher außer dem Widerstand Anode—Kathode noch der Widerstand Raumladegitter—Kathode als Brückenwiderstand verwendet wird.

2. Zur Kompensation dient eine Spannung E, die nicht konstant ist, sondern linear von der Gesamtbrückenspannung abhängt. Sie wird als Spannungsabfall an einem Widerstand W erhalten, der von dem Heizstrom der Röhre durchflossen wird.

Die Brücke besteht aus den folgenden Widerständen: Röhrenwiderstand Anode—Kathode, Anodenwiderstand R_a, Röhrenwiderstand Raumladegitter—Kathode plus Widerstand R_g'', Gitterwiderstand R_g. Im Anodenkreis liegt die Kompensationsspannung E.

[1]) G. Barth u. H. Dember, Phys. ZS. **34**, 284, 1933.

Die Größe dieser Spannung und die Bedingungen, die die Röhre erfüllen muß, um eine Abgleichung der Brücke (Einstellung des Brückengalvanometers auf die Nullstellung) und eine Kompensation bezüglich der Schwankungen der Gesamtspannung zu ermöglichen, ergeben sich aus den beiden Forderungen:

1. Für eine bestimmte Eingangsspannung, meist $X = 0$, soll das Galvanometer stromlos sein. Sie ist erfüllt, wenn

$$R_a \cdot i_a + E = R_g \cdot i_g \tag{1}$$

ist.

2. Bei einer Änderung der Spannung U muß das Galvanometer stromlos bleiben, in beiden Brückenzweigen müssen die Spannungsänderungen gleich sein.

$$R_a \cdot \Delta i_a + \Delta E = R_g \cdot \Delta i_g. \tag{2}$$

Aus den Gleichungen (1) und (2) ergibt sich:

$$\frac{\Delta i_g}{i_g} = \frac{R_a \cdot \Delta i_a + \Delta E}{R_a \cdot i_a + E},$$

$$R_a = -\frac{i_g \dfrac{\Delta E}{\Delta i_g} - E}{i_g \dfrac{\Delta i_a}{\Delta i_g} - i_a}, \quad R_a = -\frac{i_g \dfrac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}i_g} - E}{i_g \dfrac{\mathrm{d}i_a}{\mathrm{d}i_g} - i_a}. \tag{3}$$

R_a ist konstant, Gleichung (3) wird befriedigt, wenn:

$$\left.\begin{aligned} i_g \frac{\mathrm{d}i_a}{\mathrm{d}i_g} - i_a = -C_1, \quad i_a = a \cdot i_g + C_1 \\ i_g \frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}i_g} - E = -C_2, \quad E = b \cdot i_g + C_2 \end{aligned}\right\} \quad R_a = -\frac{C_2}{C_1}. \tag{4}$$

i_a ist klein gegen i, daher E proportional i (und auch proportional e_g). Gleichungen (4) besagen, daß Abgleichung und Kompensation der Brücke möglich sind, wenn i und i_a linear von i_g abhängen[1]). Die Beziehungen zwischen E und den Röhrengrößen werden besonders anschaulich, wenn man die Gleichungen (4) etwas umformt und statt i_a den Spannungsabfall K

[1]) Die Forderungen, daß i und i_a bzw. $K\,(= R_a \cdot i_a)$ und E linear von i_g abhängen, sind strenger als es für die Befriedigung der Gleichungen (1) und (2) notwendig wäre, die nur fordern, daß die Summe $K + E$ proportional i_g ist. K und E könnten dabei Funktionen höheren Grades von i_g sein.

an dem Anodenwiderstand R_a, statt E die ihr proportionale Gitterspannung e_g über i_g aufträgt.

$$\left.\begin{aligned} K &= R_a \cdot i_a \qquad \frac{E}{e_g} = \text{const}, \\ K &= A \cdot i_g + B \qquad B = C_1 \cdot R_a, \quad D = C_2 \frac{e_g}{E}, \\ e_g &= C \cdot i_g + D \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

$$R_a = -\frac{C_2}{C_1} = -\frac{E}{e_g}\frac{D}{B} R_a,$$

$$\frac{E}{e_g} = -\frac{B}{D}\ ^{1}). \tag{6}$$

---

[1]) Gleichung (6) ergibt für E den richtigen Wert, wenn K, e_g und i_g in einer vollkommen kompensierten Schaltung gemessen werden. Ist das noch nicht der Fall, bedeutet E nur einen Näherungswert (der zu klein ist, wenn E im Anodenkreis liegen muß). Bestimmt man E aus Messungen an einer Schaltung, die keine Kompensationsspannung enthält, ergibt sich ein Näherungswert, aus welchem sich der richtige Wert $\overline{E}$ nach der Gleichung berechnen läßt:

$$\overline{E} = E \frac{D}{D + q \cdot \psi}, \tag{7}$$

wobei q und ψ durch die Gleichungen definiert sind:

$$K = \varphi \cdot e_g + \psi, \quad e_g = q \cdot V + p.$$

Um diese Beziehung zu erhalten, müssen die Größen der Gleichung (6) durch Konstanten ausgedrückt werden, die durch Einführung einer Kompensationsspannung in die Brücke ungeändert bleiben. Die längere Rechnung sei nur kurz in ihrem Weg angedeutet:

$$\left.\begin{aligned} K &= r + s \cdot V, \\ i_g &= m + n \cdot S, \qquad V = U - e_g \frac{W}{w}, \\ e_g &= p + q \cdot V, \qquad S = U - i_g \cdot R, \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

r, s, m, n, p, q sind Konstante, die sich durch Einführung der Spannung E nicht ändern, während W und R für den Fall, daß keine Kompensationsspannung vorhanden ist, Null sind.

I. Schaltung vollkommen kompensiert, Gleichung (6) ist streng richtig. $\overline{E}$ ergibt sich zu

$$\frac{\overline{E}}{e_g} = -\frac{\overline{B}}{\overline{D}};$$

der Querstrich soll die Größen von den entsprechenden Größen unterscheiden, die sich aus der Messung an einer noch nicht kompensierten Schaltung ergeben. *$\overline{B}$ und $\overline{D}$ lassen sich durch Konstanten der Gleichungen* (8) *ausdrücken.*

II. Schaltung ohne jede Kompensationsspannung. Nach Gleichung (6) erhält man nur einen angenäherten Wert E:

$$\frac{E}{e_g} = -\frac{B}{D}.$$

In Fig. 3 sind K und e_g über i_g aufgetragen und bis zum Schnitt mit den Achsen verlängert worden. B und D stellen die Abschnitte dieser Geraden auf der Ordinatenachse dar. Um E zu erhalten, trägt man auf der Spannungsachse $-B$ auf und verbindet diesen Punkt I mit dem Schnittpunkt der e_g-Linie und der Abszissenachse II. Eine Parallele zur Ordinatenachse gibt dann immer zusammengehörige Werte von e_g, i_g, K und E. Wie die Figur weiter zeigt, müssen die Abschnitte B und D auf verschiedenen Seiten der Ordinatenachse liegen, sie müssen entgegengesetzte Vorzeichen haben. Besitzen sie gleiche Vorzeichen, ist z. B. B ebenfalls positiv, wird die Kompensationsspannung E negativ, in unsere Schaltung übertragen besagt es, daß E dann in den Raumladegitterkreis gelegt werden muß. Ein wichtiger Sonderfall liegt vor, wenn die Gerade K durch den Nullpunkt geht und damit $B = 0$ wird. In diesem Fall ist keine Kompensationsspannung notwendig. Fig. 3 gibt somit durch die Größe der Abschnitte B und D auch an, ob sich eine Röhre unter den angenommenen Spannungsverhältnissen für eine Kompensation gut eignet oder nicht, und, in welcher Richtung diese Daten zu ändern sind, um mit kleiner Kompensationsspannung auszukommen.

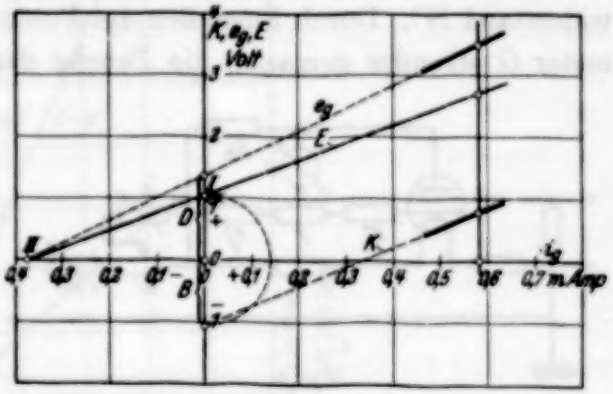


Fig. 3.

Für die Ausführung der Schaltung selbst ist weder die Aufnahme dieser Kennlinien noch die Kenntnis der Größe der Spannung E notwendig. Die kompensierte Schaltung entwickelt sich aus der einfachen Brückenschaltung. In dieser Schaltung können zunächst alle Daten der Röhre, wie Heizspannung, (Steuer)-Gittervorspannung, Anodenpotential, Raumladegitterpotential und

---

B und D ergeben sich aus $\overline{B}$ und $\overline{D}$, wenn man in diesen Ausdrücken $W = 0$ setzt. Dadurch erhält man Beziehungen zwischen B und $\overline{B}$, D und $\overline{D}$ und damit die Beziehung (7) zwischen E und $\overline{E}$.

Auch diese Ableitung ist noch nicht ganz streng. Die Konstanten der Gleichungen (8) sind in den beiden Fällen I und II nicht genau die gleichen, da die Spannungsverhältnisse der Röhre zwar für den Arbeitspunkt in beiden Fällen die gleichen sind (für diesen Punkt ist $i_g \cdot R = E$, und die kompensierte Brücke zeigt keinen Unterschied gegenüber der Brücke ohne Kompensationsspannung), sich aber um so mehr voneinander unterscheiden, je stärker die Gesamtbrückenspannung geändert wird.

Anodenwiderstand auf die günstigsten Werte festgelegt werden. Eine nachträgliche Einführung der Spannung E läßt diese Werte vollkommen unbeeinflußt, ein Vorteil, den diese Schaltung allen anderen Kompensationsschaltungen voraus hat. Die Brücke besteht aus den Widerständen (Fig. 4), Röhrenwiderstand Anode—Kathode, Anodenwiderstand R_a, Röhrenwiderstand Raumladegitter—Kathode und den Widerständen R_g', P, R_g''. Außer diesen Widerständen liegen im Raumladegitterkreis noch der Widerstand R, in der einfachen, nicht kompensierten Schaltung zunächst gleich Null, im Heizkreis der Widerstand W, an dem die Spannung E abgegriffen wird, die in der einfachen Schaltung ebenfalls gleich Null ist und der Vorschaltwiderstand W'. Durch Einstellen des Potentiometers P wird das Galvanometer G stromlos gemacht, die Brücke damit abgeglichen. Schon diese einfache Brückenschaltung besitzt gegenüber den bekannten Brückenschaltungen den Vorzug größerer Empfindlichkeit dadurch, daß der Raumladegitterkreis als Brückenzweig Verwendung findet. Eine Änderung der Steuergitterspannung bewirkt eine Änderung des Anodenstromes und eine Änderung des Raumladegitterstromes. Beide Änderungen sind einander entgegengesetzt und summieren sich in ihrer Wirkung auf das Brückengalvanometer. Die dadurch erreichte Vergrößerung der Empfindlichkeit hängt von dem Arbeitspunkt ab. Sie betrug in dem hier untersuchten Falle 20 bis 30%.

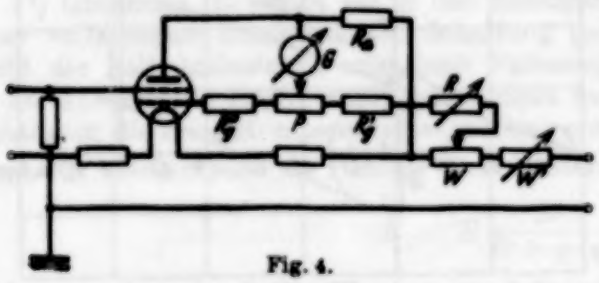


Fig. 4.
Praktische Ausführung der Schaltung.

Ändert man in dieser einfachen Schaltung die Gesamtbrückenspannung durch eine Änderung des Widerstandes W', zeigt das Galvanometer einen Ausschlag. Die Beziehung zwischen der Änderung der Brückenspannung und dem Galvanometerausschlag gibt Fig. 5 in der Kurve $E = 0$ wieder. Jetzt kehrt man zum Ausgangspunkt zurück und legt in den Anodenkreis durch Abgreifen an dem Widerstande W eine Spannung E; um diesen Betrag ist jetzt die Brückenspannung höher. Gleichzeitig vergrößert man den Widerstand R so lange, bis das Galvanometer wieder die Nullstellung einnimmt. Das ist erreicht, wenn an dem Widerstand R der Raumladegitterstrom einen Spannungsabfall erzeugt, der ebenso groß ist wie die Kompensationsspannung E. Damit sind die Spannungsverhältnisse an der Röhre vollständig ungeändert geblieben und damit, was von Wichtigkeit ist, auch die Gitterstromverhältnisse. Eine Gitterstromkurve, die etwa zur Be-

stimmung der günstigsten Röhrendaten aufgenommen wurde, behält von der einfachen bis zur kompensierten Schaltung ihre Gültigkeit. Durch die Vergrößerung des Raumladegitterwiderstandes um den Widerstand R tritt nur eine geringe Änderung der Empfindlichkeit ein. Sie bleibt auch bei verhältnismäßig großen Kompensationsspannungen noch unter 1 bis 2% und bewirkt im allgemeinen eine Vergrößerung der Empfindlichkeit.

Nimmt man jetzt wiederum den Galvanometerausschlag über der Verminderung der Brückenspannung auf, muß diese Kurve eine geringere

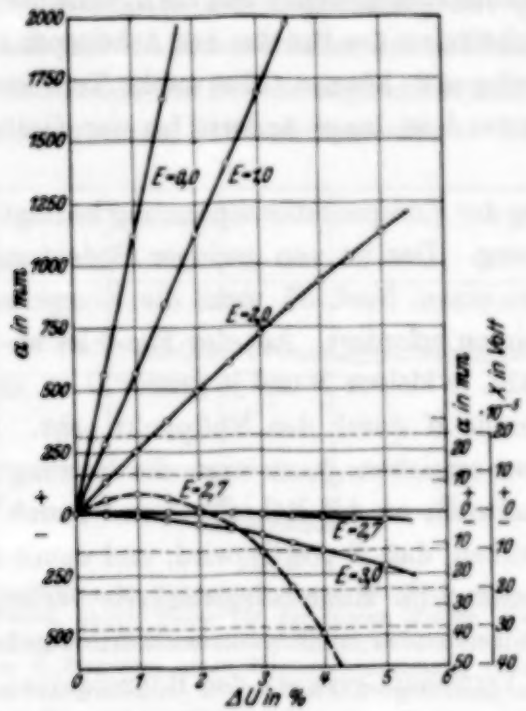


Fig. 5.

Einfluß der Änderung der Brückenspannung auf den Galvanometerausschlag bei verschieden großen Kompensationsspannungen. a = Galvanometerausschlag in mm (1 mm $\approx 4 \cdot 10^{-10}$ Amp.). ΔU = Verminderung der Brückenspannung, ausgedrückt in Prozenten. Die Kurven sind untereinander vergleichbar, da die Empfindlichkeit der Schaltung durch Einführung der Kompensationsspannung nicht geändert wird. Für die strichlierte Kurve gibt der auf der rechten Seite gezeichnete Maßstab den Galvanometerausschlag in Skt. und umgerechnet in Einheiten einer Eingangsspannung X wieder (1 Skt. = $8{,}0 \cdot 10^{-6}$ Volt).

Neigung als die erste Kurve zeigen, wenn die Spannung E in dem richtigen Brückenzweig liegt. Durch Wiederholung des Kompensationsvorganges, der bei verminderter Galvanometerempfindlichkeit ausgeführt wird, ergibt sich in kurzer Zeit der angenäherte Wert von E. Die Fig. 5 zeigt die Wirkung verschieden großer Spannungen E. Für $E = 2{,}8$ Volt ist die Brücke kompensiert. Eine weitere Vergrößerung der Kompensationsspannung bewirkt eine Wanderung des Galvanometerausschlages nach der entgegengesetzten

Seite. Für $E = 2{,}7$ Volt ist die Kurve noch einmal in geändertem Maßstabe strichliert gezeichnet. Sie zeigt ein Maximum, dadurch ausgezeichnet, daß hier der Einfluß der Batteriestörungen zu einem Minimum geworden ist. In diesem Punkt muß die Schaltung arbeiten. Die noch notwendige Feineinstellung kann entweder durch nochmalige Korrektur des Wertes E bei voller Empfindlichkeit des Brückengalvanometers erfolgen, oder durch eine geringe Änderung des Widerstandes W'. Dieser Widerstand dient in der Hauptsache dazu, das Absinken der Batteriespannung, etwa nach mehreren Tagen, wieder auszugleichen und bei irgendeiner geringen Änderung der Widerstandsverhältnisse der Brücke, den Arbeitspunkt jederzeit bequem in das Maximum verlegen zu können. Eine solche Korrektur geschieht, indem man diesen Widerstand so lange ändert, bis der Galvanometerausschlag umkehrt.

Die Einführung der Kompensationsspannung bedingt eine Vergrößerung der Brückenspannung. Das ist von geringer Bedeutung, solange E klein bleibt, wird aber zu einem Nachteil, wenn die Kompensation große Werte für die Zusatzspannung erfordert. Aus der Fig. 8 ist zu entnehmen, daß E um so kleiner ausfällt, je kleiner B und je größer D ist, und vollständig Null wird, wenn die Gerade K durch den Nullpunkt geht. Um zu versuchen, diesen Sonderfall zu erreichen, kann man die Heizung der Kathode und die Spannungsverhältnisse an der Röhre ändern. Durch diese Maßnahmen läßt sich sogar bewirken, daß B positiv wird, und damit die Schaltung eine Kompensationsspannung im Raumladegitterkreis verlangt. Heizung und Röhrenpotentiale können aber nicht ganz willkürlich geändert werden. Sie sind, je nach dem Verwendungszweck des Röhrengalvanometers innerhalb mehr oder weniger enger Grenzen durch die Forderungen festgelegt, daß der Gitterstrom klein, der Gitterwiderstand groß und die Anordnung empfindlich sein soll. Man wird daher die Röhrendaten nur so weit es möglich ist, ohne dabei die guten Eigenschaften einer vorgelegten Röhre herabzusetzen so wählen, daß E klein ausfällt. Das Bestreben, ganz ohne Hilfsspannung auszukommen, ist nicht immer möglich und bedeutet das Aufgeben von zwei Vorzügen der Schaltung, die leichte Einstellbarkeit und den Vorteil, daß die Kompensation aus der einfachen Brückenschaltung heraus durch die Einführung der Spannung E möglich ist, ohne die vorher willkürlich auf günstige Werte festgelegten Spannungsverhältnisse der Röhre und damit Gitterstrom und Empfindlichkeit der Anordnung zu ändern.

Über die praktische Ausführung des Röhrengalvanometers sind nur wenige Bemerkungen hinzuzufügen. Kennt man die günstigsten Betriebsdaten der Röhre (in bezug auf Gitterstrom, Steilheit usw.), sind damit alle

Widerstände der einfachen Brücke gegeben. Der Widerstand W richtet sich nach der größten Kompensationsspannung, die man zulassen will. Mit ihm ist der Wert für R festgelegt. W' wird so gewählt, daß er die Spannungsdifferenz zwischen geladener und entladener Batterie auszugleichen gestattet. Die Kompensation erfolgt in der oben angegebenen Weise, wobei es genügt, die Kurven der Fig. 5, mit Ausnahme derjenigen für den kompensierten Zustand, durch wenige Punkte festzulegen. Die Einstellung des Galvanometers auf den Nullpunkt geschieht mit Hilfe des Potentiometers P. Diese Art der Abgleichung hat gegenüber anderen Methoden den Vorteil, daß ein Kontaktfehler des Schleifers dieses Potentiometers die Stromverhältnisse der Brücke ungeändert läßt und das Galvanometer vor plötzlichen starken Stromstößen schützt. Die Größe von P

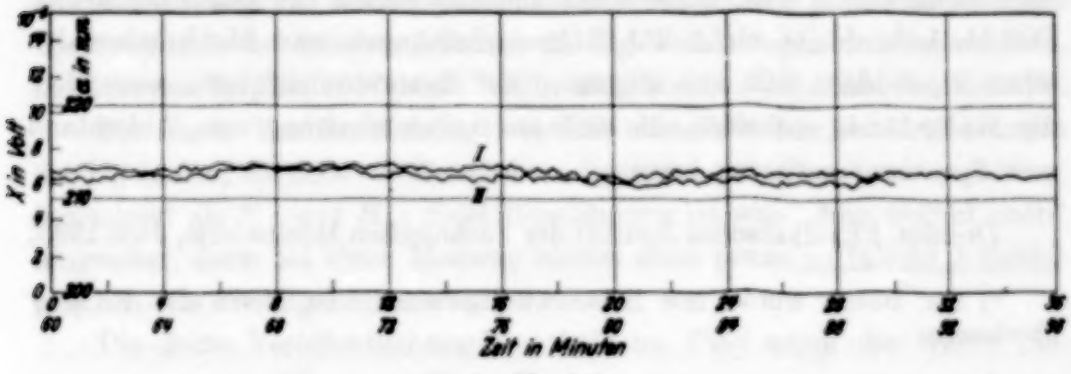


Fig. 6.

Galvanometereinstellung in Abhängigkeit von der Zeit. Kurve I gilt für die Zeit 0 — 34 Minuten, darauf Pause bis zur 60sten Minute. Kurve II gilt für die Zeit 60 — 90 Minuten. Galvanometerausschlag in mm (1 mm $\simeq 3 \cdot 10^{-10}$ Amp.) und umgerechnet in Einheiten einer Eingangsspannung X (1 Skt. $= 5{,}2 \cdot 10^{-6}$ Volt). Die Figur läßt erkennen, wie weit eine Vergrößerung der Empfindlichkeit in bezug auf die unregelmäßigen Schwankungen noch möglich ist. Temperatur konstant, Steuergitter geerdet.

wird man trotzdem möglichst niedrig zu halten suchen. Sie soll aber so hoch sein, daß auch bei verminderter Empfindlichkeit des Galvanometers, dessen Nullstellung auf der ganzen Skale verschoben werden kann. Nach vollendeter Kompensation brauchen W und R nicht mehr veränderlich zu sein. Man kann sie durch feste Widerstände ersetzen, oder ihre beweglichen Abgriffe festlöten. Damit sind innerhalb der Brücke sämtliche beweglichen Kontakte, die Anlaß zu Störungen geben können, mit Ausnahme des in dieser Hinsicht ungefährlichen Potentiometers P, vermieden.

Das Röhrengalvanometer zeigte eine Wanderung des Galvanometerausschlages mit der Temperatur, bedingt durch die Temperaturkoeffizienten der Röhrenwiderstände. Die Temperaturempfindlichkeit hängt von der Art der Röhre und zum Teil auch von den Widerstandsverhältnissen der Brücke,

d. h. vom Arbeitspunkt auf der Charakteristik ab. Im allgemeinen dürften in dieser Hinsicht Einröhrenschaltungen gegenüber Brücken mit zwei gleichen Röhren im Nachteil sein. Blieb die Temperatur unserer Schaltung konstant, konnte über mehrere Stunden hinweg, eine vorzügliche Konstanz der Galvanometereinstellung erreicht werden, wie das Fig. 6 wiedergibt. Die Untersuchungen wurden in der Hauptsache mit der Osram-Röhre T 113[1]) ausgeführt, auf die sich die Angaben der Figuren beziehen.

Die beschriebene Kompensationsmethode dürfte sich auf Grund der Eigenschaft, daß sie nach Vollendung einer Schaltung ausgeführt werden kann, ohne dadurch ihre Spannungsverhältnisse zu ändern, für die Kompensation zweistufiger Röhrengalvanometer besonders gut eignen. Dabei kann man beide Stufen wie eine Einröhrenbrücke auf einmal kompensieren, oder zunächst die erste Stufe allein und erst darauf die ganze Schaltung. Die Methode bleibt nicht auf Röhrenschaltungen und Meßbrücken beschränkt, sondern läßt sich allgemein auf Brückenschaltungen anwenden, die Widerstände enthalten, die sich als Reihenschaltung von Widerstand und Spannung auffassen lassen.

Dresden, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Juni 1933.

[1]) Die Röhre wurde uns liebenswürdigerweise von Herrn Dr. K. Mey überlassen.

Bemerkung zu dem „bunten Wasserstoff" der Herren A. Güntherschulze und Hans Betz.

Von **Walther Gerlach** in München.

(Eingegangen am 9. November 1933.)

Hiermit erhebe ich unter folgender Begründung Einspruch gegen die Einführung des Ausdruckes „bunter Wasserstoff" in die physikalische Literatur. Dieser „Wasserstoff" wurde von den obengenannten Herren „entdeckt" und erstmalig in Naturwissenschaften[1]) unter Beifügung eines Spektrogrammes bekanntgegeben. Dieses Spektrogramm zeigt eindeutig das Hg-Spektrum, für jeden Fachmann auf den ersten Blick erkenntlich. Die Auswertung war allerdings fehlerhaft, doch so, daß jedem Kenner von Spektren trotz der falschen λ-Zahlen die Hg-Wellenlängen einfallen müßten, nämlich das Triplett 4047 (beob. 4060), 4358 (beob. 4350), 5461 (beob. 5500).

Die *zweite* Veröffentlichung[2]) enthält dieselben falschen λ-Messungen der Hg-Linien, die dort veröffentlichten Spektren zeigen zwei weitere Linien, bezeichnet als H_α und H_β; diese Bezeichnung ist also „dem Gefühl nach" hingesetzt, denn bei einer *Messung* hätten diese genau so falsche λ-Zahlen gegeben wie die Hg-Linien.

Die *dritte* Veröffentlichung[3]) enthält im *Titel* schon die Worte „sogenannter bunter Wasserstoff", im Text den Satz: „um es vorwegzunehmen, bunter Wasserstoff ist hochgradig trockener Wasserstoff, der Spuren von Quecksilberdampf enthält". Ferner wird ohne irgendwelche Entschuldigung wegen der früheren unrichtigen λ-Angaben, ohne irgendwelche Aufklärung von den „hellen drei Linien 5461, 4358, 4047" gesprochen.

Ich fasse zusammen: Sogenannter bunter Wasserstoff wird von anderen Physikern als „durch Hg-Dampf verunreinigter Wasserstoff" bezeichnet. Daß das Leuchten von *Gasgemischen* von etwa anwesenden weiteren Gasen oder Dämpfen (Feuchtigkeit usw.) abhängig ist, ist — oder sollte — allgemein bekannt sein.

München, den 7. November 1933.

---

[1]) A. Güntherschulze und Hans Betz, Naturwiss. **21**, 235, 1937. — [2]) A. Güntherschulze und Hans Betz, ZS. f. Phys. **81**, 528, 1933. — [3]) A. Güntherschulze und Hans Betz, ebenda **83**, 152, 1933.

Über die Verteilung des radio-aktiven Thalliumisotopes Th C″ in Thalliumsalzlösungen.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von **Johannes Zirkler** in Berlin.

(Eingegangen am 28. November 1933.)

Während das radio-aktive Thalliumisotop ThC″ sich unter $Tl^{\cdot}$-Ionen im Verhältnis der anwesenden $Tl^{\cdot}$-Ionenkonzentrationen verteilt, ist dies nicht der Fall zwischen $Tl^{\cdot}$- und $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen. Indiziert man z. B. eine Lösung von $TlNO_3$ radio-aktiv mit ThC″, trennt nach Mischen mit $Tl(NO_3)_3$ das ursprünglich nicht aktive $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$ von $Tl^{\cdot}$, so zeigt das ausgefällte und wieder gelöste $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$ bedeutend weniger γ-Aktivität, als unter Annahme völligen Austausches berechnet wird.

Die Erscheinung wurde auch im System: Tl_2SO_4 [radio-aktiv indiziert mit $(ThC'')_2SO_4$] + $Tl_2(SO_4)_3$ beobachtet.

Es sind Versuche im Gange, die Ursache dieser Anomalie aufzuklären, besonders festzustellen, ob sie mit den Eigenschaften der Isotopie zusammenhängt oder auf Anwesenheit homöopolarer Moleküle in Lösung zurückzuführen ist.

Herrn Prof. Bjerrum bin ich für weitgehende Gastfreundschaft Dank schuldig.

Berlin, 21. November 1933.

Berichtigung

zu der Arbeit: „Die Größenbestimmung von Ultramikronen mit dem Interferenzmikroskop“[1]) von Artur Klimmeck.

Die erste Formel auf S. 72 muß heißen:

$$I = P + C \cdot \cos \frac{4\pi e}{\lambda} \cdot \frac{x'}{D} - S \cdot \sin \frac{4\pi e}{\lambda} \cdot \frac{x'}{D},$$

also ein Minuszeichen vor dem letzten Glied der rechten Seite statt des gedruckten Pluszeichens.

[1]) ZS. f. Phys. **85**, 68, 1933.

Die künstliche Umwandlung des Magnesiums durch Polonium-α-Teilchen.

Von **H. Klarmann** in Heidelberg.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Dezember 1933.)

Die aus Magnesium ausgelösten Protonen bestehen aus vier eng beieinanderliegenden Gruppen. Mindestens einige davon sind Resonanzgruppen.

1. Ziel der Untersuchung. Die Vorgänge bei der Auslösung von Kernprotonen durch α-Teilchen sind heute in den wesentlichen Zügen geklärt, so daß es an der Zeit ist, die einzelnen umwandelbaren Elemente auf ihre Besonderheiten zu untersuchen. Eine gewisse Unsicherheit besteht nur noch bezüglich der Resonanzvorgänge bei der Umwandlung, welche von Gurney und Condon[1]) vorausgesagt, von Pose[2]) und Chadwick[3]) beobachtet, von anderen Autoren[4]) aber nicht aufgefunden wurden.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Kernumwandlung des Magnesiums durch Polonium-α-Teilchen. Es sollten Absorptionskurven der unter 90° gegen die α-Richtung ausgelösten Protonen für verschiedene α-Reichweiten aufgenommen werden.

Die Umwandelbarkeit des Magnesiums hatten zuerst Rutherford und Chadwick[5]), allerdings mit den α-Teilchen des RaC, festgestellt. 1928 haben Bothe und Fränz[6]) neben anderen Elementen auch Magnesium mit α-Teilchen des Poloniums beschossen und dabei gefunden, daß die Ausbeute an Atomtrümmern verhältnismäßig gering ist, so daß eine genauere Untersuchung der Magnesiumumwandlung nur durchführbar sein konnte, wenn man über starke Präparate und eine „lichtstarke" Anordnung verfügt. Eine solche zusammenzustellen, war deshalb das erste Ziel.

2. Zählmethode. Zur Zählung der ausgelösten Protonen diente der elektrische Zähler, welchen bereits 1908 Rutherford und Geiger[7]) zur Zählung von α-Teilchen benutzt haben. Er besteht, ähnlich dem Geiger-

---

[1]) R. W. Gurney u. E. U. Condon, Nature **122**, 439, 1928. — [2]) H. Pose, ZS. f. Phys. **64**, 1, 1930; **67**, 194, 1931; K. Diebner u. H. Pose, ebenda **75**, 753, 1932. — [3]) J. Chadwick u. J. E. R. Constable, Proc. Roy. Soc. London (A) **135**, 48, 1932. — [4]) M. de Broglie u. L. Leprince-Ringuet, C. R. **193**, 132, 1931; E. Steudel, ZS. f. Phys. **77**, 139, 1932. — [5]) E. Rutherford u. J. Chadwick, Phil. Mag. **42**, 809, 1921. — [6]) W. Bothe u. H. Fränz, ZS. f. Phys. **49**, 1, 1928. — [7]) E. Rutherford u. H. Geiger, Proc. Roy. Soc. London (A) **81**, 141, 1908; H. Geiger, Handb. d. Phys. XXII/2 (2. Aufl.), 162ff.

Müllerschen Zählrohr[1]), aus einem Rohr mit axialem Draht als Innenelektrode, jedoch ist der Draht dicker, als man ihn für das Geiger-Müller-Zählrohr zu benutzen pflegt, und hat blanke Oberfläche. Da nach Rutherford und Geiger dieser Zähler praktisch nur auf α-Teilchen, nicht auf β-Teilchen anspricht, so war zu vermuten, daß es sich um einen „Proportionalzähler" handelt, d. h. der durch ein Teilchen ausgelöste Stromstoß ist proportional der von dem Teilchen primär erzeugten Ionisation. Hierin liegt im vorliegenden Falle ein Vorteil gegenüber dem Geiger-Müller-Zählrohr, weil man nicht auf β-Reinheit der α-Quellen zu achten braucht.

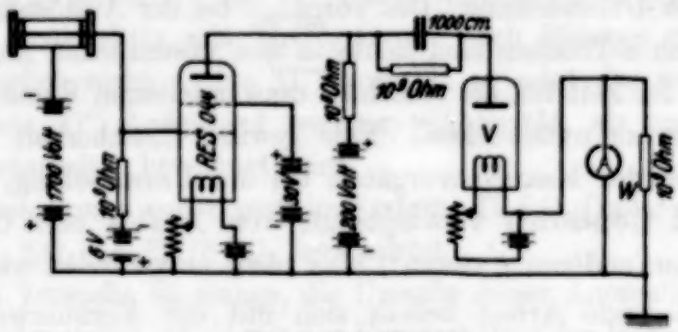


Fig. 1. Schaltung.

Ein anderer Proportionalzähler in Form des Spitzenzählers ist von Geiger und Klemperer[2]) angegeben und auch schon für Umwandlungsversuche benutzt worden[3]); dieser hat aber den Nachteil, daß wegen des eigentümlichen Kraftlinienverlaufs das zählende Volumen verhältnismäßig beschränkt ist[4]). Überhaupt dürfte der hier benutzte Zähler, der als „Proportionalzähler" bezeichnet werden möge, ziemlich alle Vorteile der bisher benutzten Zählmethoden in sich vereinigen, ohne einen ihrer Nachteile zu besitzen.

Die Handhabung dieses Zählers ist außerordentlich einfach. Man kann z. B. ein Fadenelektrometer mit parallelem Ableitwiderstand unmittelbar an den Zähldraht legen. Nun ist aber im Proportionalitätsbereich[5]) die Stoßmultiplikation um einige Zehnerpotenzen schwächer als beim Geiger-Müller-Zählrohr. Deshalb mußte ein empfindlicheres Elektrometer (etwa 50 Skt./Volt) benutzt werden. Durch die hohe Empfindlichkeit wird aber die Einstellung des Fadens etwas träge und damit werden die Ausschläge etwas unscharf. Ratsamer schien es deshalb, die Zählerimpulse erst durch eine Röhre (Schutzgitterröhre RES 044) zu verstärken. Die Schaltung

[1]) H. Geiger u. W. Müller, Phys. ZS. **29**, 839, 1928; **30**, 489, 1929. — [2]) H. Geiger u. O. Klemperer, ZS. f. Phys. **49**, 753, 1928. — [3]) H. Fränz, ebenda **63**, 370, 1930; W. Bothe, ebenda **63**, 381, 1930. — [4]) W. Bothe, ebenda **37**, 547, 1927. — [5]) H. Geiger u. O. Klemperer, l. c.

zeigt Fig. 1. *V* ist ein Ventil mit Ableitwiderstand. Dieses war nötig, weil die Spannungsstöße unmittelbar hinter der Röhre sehr kurzdauernd und daher schwer zu messen waren; durch das Ventil wird der rasche Spannungsanstieg auf das Elektrometer übertragen, während der Spannungsabfall am Elektrometer durch geeignete Wahl des Ableitwiderstandes *W* genügend verzögert werden kann.

3. Prüfung der Zählmethode. Um die Eigenschaften dieses Proportionalzählers genau kennenzulernen, wurden einige Messing- und Zinkzählrohre von 10 bis 50 mm Innendurchmesser und Luftfüllung von 25 bis 75 mm Hg untersucht. Auch Zählrohre von quadratischem Querschnitt bewährten sich. Als Zähldrähte wurden benutzt Messing-, Phosphorbronze-, Konstantan-, Aluminium-, Kupfer-, Nickel-, Silber- und Platindrähte von 0,2 bis zu 1,5 mm Dicke. Irgendwelche Materialabhängigkeiten konnten dabei nicht festgestellt werden.

Bei allen untersuchten Zählern wurde ein mehr oder weniger großer Spannungsbereich gefunden, in welchem der Zähler zwar auf α-Teilchen und Protonen ansprach, aber nicht merklich auf β-Teilchen. In Fig. 2 bedeuten die Abszisse Zählerspannung in Volt und die Ordinate Ausschlagsgröße in Skalenteilen. Diese Kurven wurden gewonnen mit einem Messingzähler von 6,20 cm Länge und 1,75 cm innerem Durchmesser, gefüllt mit getrockneter Luft von 38 mm Hg. Als Zähldraht diente ein blanker Nickeldraht von 0,5 mm Stärke und als Strahlenquelle ein ganz schwaches Ra D + E + F-Präparat (Splitterchen eines abgeklungenen Emanationsröhrchens), das durch ein Glimmerfenster von 1,6 cm Luftäquivalent und einem Durchmesser von 1,5 mm bei 15 mm Präparatabstand in der Minute etwa 15 α-Teilchen und die entsprechende Zahl von β-Teilchen in den Zähler sandte. Wollte man die β-Teilchen allein, so wurden die α-Strahlen durch eine Aluminiumfolie von 5 cm Luftäquivalent weggefiltert.

Die Kurven der Fig. 2 entsprechen den von Geiger und Klemperer[1]) angegebenen Verhältnissen für den Spitzenzähler. Man sieht, daß unterhalb von 1280 Volt β-Ausschläge nicht feststellbar waren, auch nicht mit gesteigerter Empfindlichkeit der Meßanordnung. Erst oberhalb dieser kritischen Spannung, die „β-Einsatzspannung" genannt werden möge und sich bis auf ± 1,5 Volt genau festlegen läßt, wurden β-Teilchen beobachtet. α-Teilchen konnten schon 100 bis 250 Volt unter der β-Einsatzspannung beobachtet werden. Ihre Ausschlagsgröße nimmt zunächst mit wachsender Zählerspannung langsam zu, doch ist in der Nähe der β-Einsatzspannung

[1]) H. Geiger u. O. Klemperer, l. c.

diese Zunahme deutlich rascher. Oberhalb der β-Einsatzspannung nähern sich die Ausschlagsgrößen für α- und β-Teilchen mehr und mehr einander an. Das ist der Spannungsbereich, in dem aus dem Proportionalzähler ein Auslösezähler wird, der dann auf alle Korpuskularstrahlen in gleicher Weise anspricht. Diese Tatsache benutzten Becker und Bothe[1]) zur Unterscheidung von Protonen und Elektronen bzw. Neutronen und γ-Strahlen.

Daß unterhalb der β-Einsatzspannung die Größe der Elektrometerausschläge wirklich der Primärionisation proportional ist, zeigt ein Vergleich der Kurven *A* und *B* der Fig. 2. Bei Kurve *A* traten die α-Teilchen parallel zur Achse des Zählers ein, bei *B* dagegen senkrecht zur Achse.

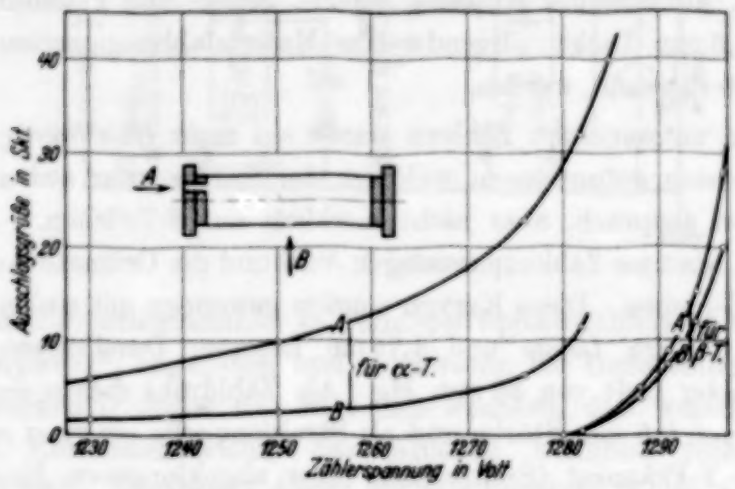


Fig. 2. Abhängigkeit der Ausschlagsgröße von der Zählerspannung.

Im Falle *A* legten die α-Teilchen einen etwa 3,5mal längeren Weg im Innern des Zählers zurück als im Falle *B*. Da die Primärionisation proportional der Weglänge des Teilchens ist, sollten bei Proportionalverstärkung die Ausschlagsgrößen in demselben Verhältnis stehen; dies ist in der Tat nach Fig. 2 hinreichend erfüllt, solange man unterhalb der β-Einsatzspannung bleibt. Man sieht hieraus gleichzeitig, daß der Nachweis von α-Teilchen bzw. Protonen leichter ist, wenn man die Teilchen parallel der Achse eintreten läßt wegen der größeren Ausschläge. So wurde diese Art von Zählern erstmalig benutzt von Rutherford und Geiger[2]) zum Zählen von α-Teilchen und neuerdings von Haxel[3]) zum Zählen von Protonen in Gegenwart einer intensiven γ-Strahlung. Für den vorliegenden Zweck war

[1]) H. Becker u. W. Bothe, Naturwissensch. **20**, 757, 1932. — [2]) E. Rutherford u. H. Geiger, l. c. — [3]) O. Haxel, ZS. f. Phys. **83**, 323, 1933.

es aus geometrischen Gründen günstiger, die Strahlen durch die Seitenwand des Zählrohres eintreten zu lassen.

Die Proportionalität der Ausschlagsgröße mit der Primärionisation gestattet, Braggsche Kurven an *Einzelteilchen* aufzunehmen. Solche Kurven sind in Fig. 3 wiedergegeben. Dabei traten die ionisierenden Teilchen durch ein Glimmerfenster von 1,6 cm Luftäquivalent in den Zähler ein,

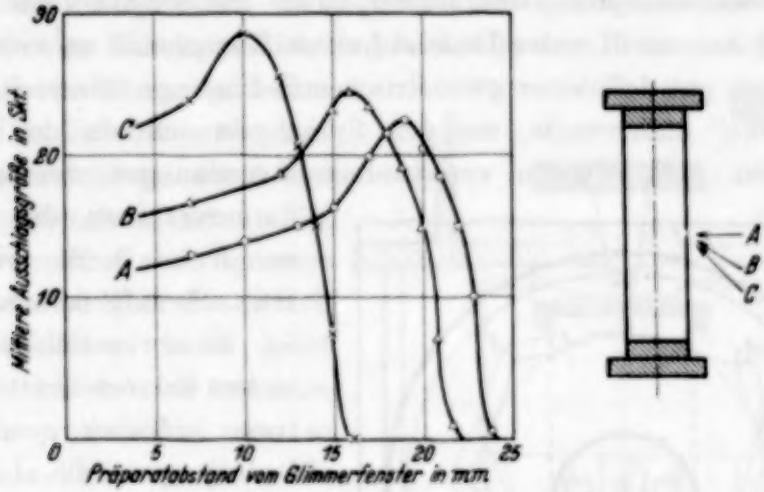


Fig. 3 und 3a. Braggsche Kurven an Einzelteilchen.

und zwar einmal senkrecht zum Zähldraht (*A*; s. Fig. 3a), einmal unter einem Winkel von 30° (*B*) und einmal unter einem Winkel von 45° (*C*) gegen das Einfallslot. Als Abszisse in Fig. 3 ist der Präparatabstand vom Glimmerfenster in Millimeter abgetragen und als Ordinate die mittlere Ausschlagsgröße in Skalenteilen.

Der Kurvenverlauf entspricht völlig demjenigen, welcher von den Ionisationsmessungen an intensiven Strahlenbündeln her bekannt ist[1]). Die scheinbare Verkürzung der Reichweite mit wachsendem Einfallswinkel rührt vom längeren Weg im Glimmer her. Die zunehmende Höhe der Kurve bei wachsendem Einfallswinkel erklärt sich wieder aus dem zunehmenden Ionisationsweg.

Einen weiteren Beweis dafür, daß die beobachteten Ausschläge der Primärionisation wirklich proportional sind, liefert eine Statistik der Ausschlagsgrößen bei festgehaltenen Versuchsbedingungen. Man bekommt dann eine Verteilungskurve mit drei Häufigkeitsmaxima, von denen das zweite, welches das höchste ist, die Teilchen darstellt, welche das Rohr ganz durchlaufen, und das erste die, welche auf den Draht treffen. Das dritte Maximum erklärt sich aus der Überlagerung zweier praktisch gleich-

[1]) W. H. Bragg u. R. D. Kleeman, Phil. Mag. (6) **8**, 726, 1904.

zeitiger Ausschläge. Bei den beiden ersten verhalten sich die Ausschlagsgrößen wie 1 zu 2, wie es beim Proportionalzähler auch sein muß, denn die Drahttreffer, die nur den halben Weg im Zähler zurücklegen, können auch nur halb so stark ionisieren. Diese Beobachtungen sind vollkommen im Einklang mit denjenigen, die unabhängig Geiger und Zahn[1]) gemacht haben.

4. Versuchsanordnung und Meßverfahren. Bei der Wahl der Versuchsanordnung kam es in erster Linie auf einen Kompromiß an zwischen den Forderungen gut definierter geometrischer Bedingungen einerseits und der „Lichtstärke" andererseits, um den Sprachgebrauch aus der Optik zu übernehmen. Es wurden verschiedene Anordnungen durchgerechnet, darunter auch die bekannte von Fränz[2]), die wieder von Haxel[3]) aufgenommen worden ist. Es erwies sich jedoch eine andere als vorteilhafter, bei der trotz leidlicher geometrischer Bedingungen die Lichtstärke noch ganz erheblich ist. Dies wurde dadurch erreicht, daß die α-Strahlenquelle, die zu zertrümmernde Substanz und das Zählerfenster die Form verhältnismäßig langer und schmaler, paralleler Streifen bekamen und so angeordnet wurden, daß in den Zähler nur solche von der Substanz ausgehende Protonen gelangen konnten, die unter nahezu 90° gegen die α-Richtung ausgelöst worden waren.

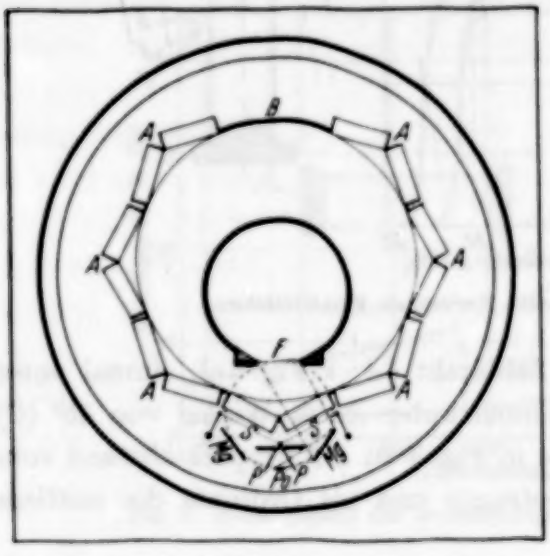


Fig. 4. Grundriß der Versuchsanordnung.

Bei der praktischen Ausführung, welche in den Fig. 4 und 5 im beigeschriebenen Maßstab in Grund- und Aufriß dargestellt ist, hatte das längsseitige Fenster F des Zählers eine Größe von 1,5 mal 4,0 cm. Der Zähler selbst war 13,5 cm lang und hatte einen inneren Durchmesser von 5 cm. Er war aus Messing und mit getrockneter, emanationsfreier Luft von 50 mm Hg gefüllt. Als Zähldraht diente ein 0,5 mm dicker Platindraht. Das Fenster war aus Glimmer von 4,8 cm Luftäquivalent und auf der Innenseite durch eine mit Kathodenzerstäubung hergestellte, ganz schwache

[1]) H. Geiger, Handb. d. Phys. (2. Aufl.) Bd. XXII/2, S. 164. — [2]) H. Fränz, ZS. f. Phys. **63**, 370, 1930. — [3]) O. Haxel, l. c.

Silberauflage leitend gemacht worden. Der Zähler arbeitete während der ganzen Dauer der Versuche einwandfrei, nur stieg die Anzahl der spontanen Ausschläge, anfangs 4 pro Minute, im Laufe eines Jahres aus unbekannten Gründen etwas an. Die Betriebsspannung betrug rund 1700 Volt. Befestigt war der Zähler in einer Grundplatte aus Messing, auf der auch die beiden Magnesiumstreifen *Mg*, das Poloniumpräparat *Po* und die Absorber *P* für die α-Strahlen angebracht waren. Die beiden Magnesiumbleche (Reinmagnesium von Griesheim-Elektron) hatten je eine Breite von 15 mm und eine Länge von 23 mm bei 1 mm Dicke. Das Polonium war auf einen Silberstreifen von 4 mal 20 mm niedergeschlagen. Bei den Vorversuchen betrug seine Stärke etwa 3,5 Millicurie. Durch einen glücklichen, leider nicht reproduzierbaren Zufall war seine Oberfläche vollständig rein, so daß die α-Teilchen die volle Reichweite besaßen. Das später benutzte Poloniumpräparat hatte eine Stärke von 13 bis 10 Millicurie. Sie wurde mit einer Apparatur nach Fränz[1]) gemessen, die mit RaC geeicht worden war. Wegen einer dünnen Oberflächenschicht (vermutlich Chlorsilber) war bei diesem Präparat die Reichweite der unter dem mittleren Winkel von 65° austretenden α-Teilchen um 0,6 mm verkürzt, wie ebenfalls mit dem Fränzschen Instrument festgestellt wurde. Die Winkelbedingungen waren bei der Anordnung so, daß nur solche Protonen in den Zähler gelangen konnten, die innerhalb eines Winkelbereiches von 80 bis 100° gegen die α-Richtung ausgelöst worden waren.

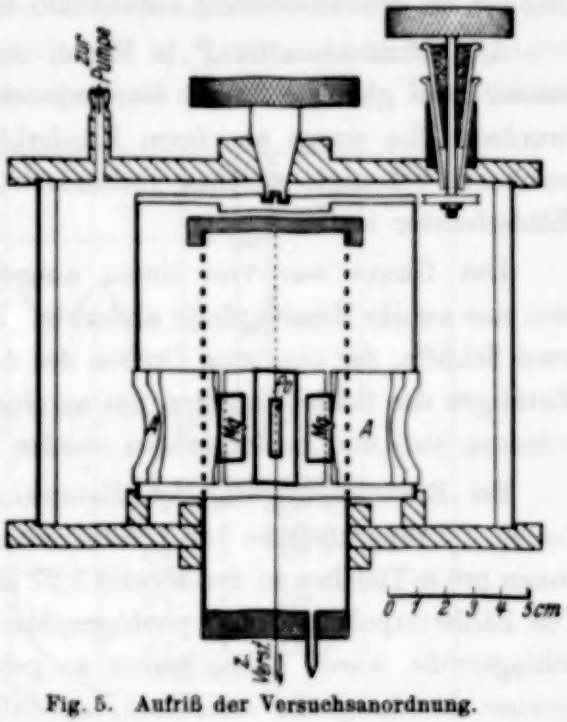


Fig. 5. Aufriß der Versuchsanordnung.

Die Absorptionsfolien *A* für die Protonen saßen auf einem drehbaren Zylinder, der über das Zählrohr gestülpt war und so sehr wenig Platz wegnahm. Entsprechend den beiden Magnesiumstreifen waren auch immer

[1]) H. Fränz, ZS. f. Phys. **44**, 757, 1927. Für die Messung des bei den Vorversuchen benutzten Präparates mit einer geeichten Apparatur bin ich Herrn Dr. Fränz (Berlin) sehr zu Dank verpflichtet.

zwei Absorptionsfolien gleicher Dicke da, die dachartig auf dem Zylinder saßen und außerdem so nach innen gekrümmt waren, daß nach Möglichkeit alle Protonen den Absorber senkrecht durchsetzen mußten bzw. zum weitaus überwiegenden Teile innerhalb des Winkelbereiches zwischen 80 und 90°. Der Zylinder trug insgesamt sieben Absorberpaare und ein starkes Blech B zur Bestimmung des Nulleffektes. Außerdem konnte noch ein Schiebefenster S von konstanter Dicke (in Fig. 4 punktiert gezeichnet) zu jedem Zylinderabsorber hinzugeschaltet werden, so daß man insgesamt 14 Kurvenpunkte im Zusammenhang aufnehmen konnte.

Als Primärabsorber P (s. Fig. 4) dienten Aluminiumfolien, ebenfalls immer zwei gleicher Dicke, die senkrecht in den α-Strahlengang gestellt wurden. Sie waren an einem Kupferblech (im Grundriß schraffiert gezeichnet) befestigt, welches verhinderte, daß α-Teilchen direkt auf das Zählerfenster trafen.

Das Ganze war von einem ausgepumpten Glaszylinder umgeben, den eine zweite Messingplatte abdeckte. In der oberen Platte befanden sich zwei Schliffe, der eine zum Drehen des Absorberzylinders, der andere zum Betätigen des Schiebefensters, das an einem Schnurlauf an zwei Führungsschienen auf- und niedergezogen werden konnte.

Bei Berücksichtigung der Raumwinkelverhältnisse ergibt sich, daß bei einer Präparatstärke von 1 Millicurie und einer Ausbeute von 10^{-6} Protonen pro α-Teilchen in der Minute 1,27 Zählerausschläge zu erwarten sind. Die Zählerimpulse wurden photographisch registriert. Die mittlere Ausschlagsgröße wurde dabei immer so gehalten, daß alle Ausschläge eine gewisse Mindestgröße erreichten, so daß die Wahrscheinlichkeit, kleine Ausschläge nicht zu erfassen bzw. beim Auszählen zu übersehen, gering war. Für jeden Kurvenpunkt wurde der Nulleffekt gesondert gemessen, obwohl er sich als konstant erwies.

5. Ergebnisse. Schon bei den ersten orientierenden Versuchen stellte sich eine recht verwickelte Struktur der Absorptionskurven heraus, die es nötig machte, die Kurvenpunkte möglichst dicht zu wählen und die Abbremsung der α-Strahlen in möglichst kleinen Stufen vorzunehmen. Die in dieser letzten Versuchsreihe gewonnenen Ergebnisse sind in Fig. 6 wiedergegeben[1]). Als Abszisse ist abgetragen die gesamte absorbierende Schichtdicke im Protonenbündel, einschließlich des Zählerfensters, aus-

[1]) In der vorläufigen Mitteilung (Naturwissensch. **21**, 639, 1933) ist in die entsprechende Figur versehentlich der *doppelte* mittlere Fehler eingetragen worden; der mittlere Fehler beträgt 0,05.

gedrückt in Luftäquivalent (15° und 760 mm Hg; 1 cm Luft = 1,62 mg Al cm^{-2}). Als Ordinate ist abgetragen die Ausbeute in der üblichen Darstellungsweise, d. h. umgerechnet auf den Raumwinkel 4π unter der Annahme gleichmäßiger Richtungsverteilung. Die Absolutwerte der Ausbeute können aus verschiedenen Gründen keine große Genauigkeit beanspruchen. Wahrscheinlich sind sie wegen des begrenzten Auflösungsvermögens der Apparatur etwas zu klein. Die Form der Absorptionskurven wird hierdurch nicht berührt.

Aus dem Verlauf der obersten Absorptionskurve in Fig. 6, die mit der α-Reichweite von 3,87 cm aufgenommen ist, kann man auf die Existenz von vier sich überlagernden Protonengruppen schließen, deren Reichweiten

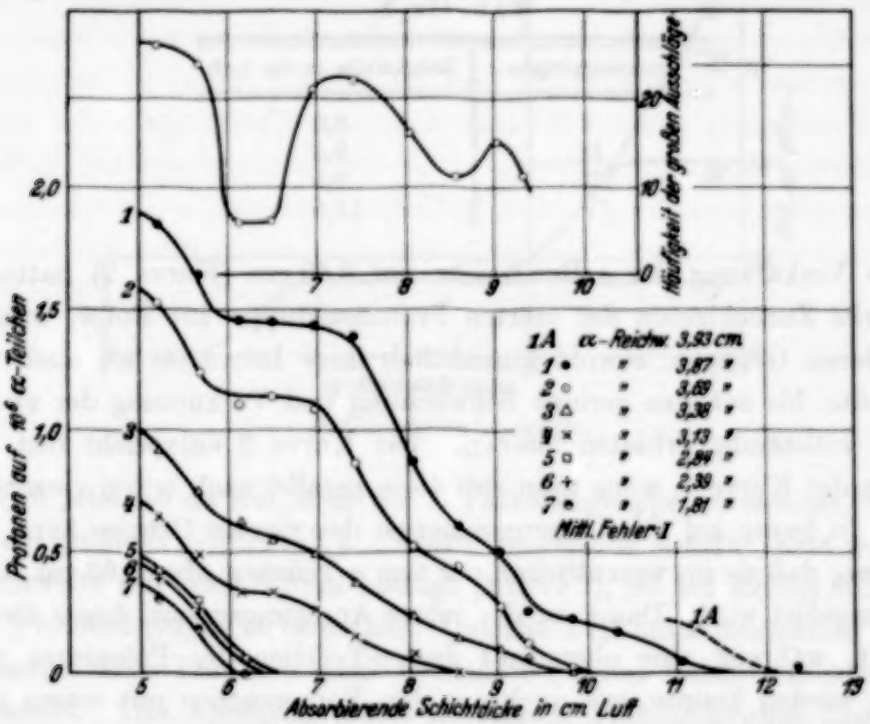


Fig. 6. Absorptionskurven der aus dicker Mg-Schicht durch Po-α-Teilchen unter 90° ausgelösten Protonen.

in Tabelle 1 zusammengestellt sind. Die hier angegebenen Werte sind noch nicht korrigiert für die Selbstabsorption der Protonen im Magnesium (vgl. Ziffer 6). Die größte Reichweite ist in Anbetracht der Winkelabhängigkeit in befriedigender Übereinstimmung mit der von Bothe und Fränz[1]) in der Vorwärtsrichtung gemessenen Reichweite von rund 13 cm.

[1]) W. Bothe u. H. Fränz, ZS. f. Phys. **49**, 1, 1928.

Das Vorhandensein dieser vier Protonengruppen konnte noch durch eine Untersuchung der Ausschlagsgrößen erhärtet werden. Die Protonen entwickeln ebenso wie die α-Teilchen ihr größtes Ionisierungsvermögen kurz vor dem Ende ihrer Reichweite. Zählt man also nur diejenigen Ausschläge, deren Größe die maximal vorkommende nur um einen bestimmten kleinen Betrag unterschreitet, so muß man statt der gewöhnlichen Absorptionskurve eine solche erhalten, welche Maxima kurz vor dem Ende einer Protonengruppe aufweist. Die so gewonnene Kurve ist in Fig. 6 oben eingezeichnet. Sie zeigt in der Tat diese Maxima an den zu erwartenden Stellen. Nur bei der längsten Gruppe versagte das Verfahren, weil bei der geringen Intensität der Nulleffekt zu stark ins Gewicht fiel.

Tabelle 1.

Protonengruppe	Reichweite in cm Luft
I	6,0
II	8,4
III	9,5
IV	11,6

Die Verkürzung der α-Reichweite auf 3,69 cm (Kurve 2) hatte nur das starke Zurücktreten der vierten Protonengruppe zur Folge, während alle anderen Gruppen, sowohl hinsichtlich ihrer Intensität als auch ihrer Reichweite, bis auf eine geringe Schwächung und Verkürzung der zweiten Gruppe vollständig erhalten blieben. Die Kurve 2 entspricht fast vollkommen der Kurve 1, wenn man sich diese parallel nach unten verschoben denkt. In bezug auf die Anregungsenergie der vierten Gruppe kann man also sagen, daß sie im wesentlichen nur von α-Teilchen über 3,69 cm Reichweite ausgelöst wird. Damit ist die untere Anregungsgrenze dieser Gruppe ermittelt, während eine obere mit den α-Teilchen des Poloniums nicht erreicht werden konnte, wie auch aus den Vorversuchen mit einem oberflächenreinen, aber leider zu schwachen Präparat folgte. Es konnte jedenfalls festgestellt werden, daß eine Erhöhung der α-Reichweite von 3,87 cm auf 3,93 cm (d. i. die volle Reichweite der Polonium-α-Strahlen) eine weitere Vergrößerung der Protonenreichweite der längsten Gruppe in dem zu erwartenden Maße zur Folge hatte (Kurve 1 *A* in Fig. 6).

Die weitere Verkürzung der α-Reichweite auf 3,38 cm ergab die Kurve 3 der Fig. 6. Man erkennt, daß bei dieser Verkürzung (im Gegensatz zur vorhergehenden) die Maximalreichweite der Protonen sich nur wenig ändert, wohl aber ist die II. Gruppe, die schon bei der ersten Reduktion der α-Reichweite eine kleine Einbuße erlitten hatte, jetzt fast gänzlich verschwunden.

Ob noch ein kleiner Rest der Gruppe II vorhanden ist, läßt sich mit Sicherheit nicht entscheiden. Jedenfalls liegt ihr Anregungsgebiet etwa zwischen 3,4 und 3,7 cm α-Reichweite.

Bei der nächsten Reichweitenverkürzung (Kurve 4) ist die Gruppe III gerade im Verschwinden begriffen. Sie ist zwar noch deutlich zu erkennen, aber mit wesentlich geringerer Intensität und Reichweite.

Nicht mehr angeregt wird die Gruppe III, wenn man die α-Reichweite bis auf 2,84 cm herabsetzt, wie die Kurve 5 in Fig. 6 erkennen läßt. Das Anregungsintervall für die Gruppe III muß demnach um 3,13 cm α-Reichweite liegen, wobei die Grenzen allerdings offengelassen werden müssen.

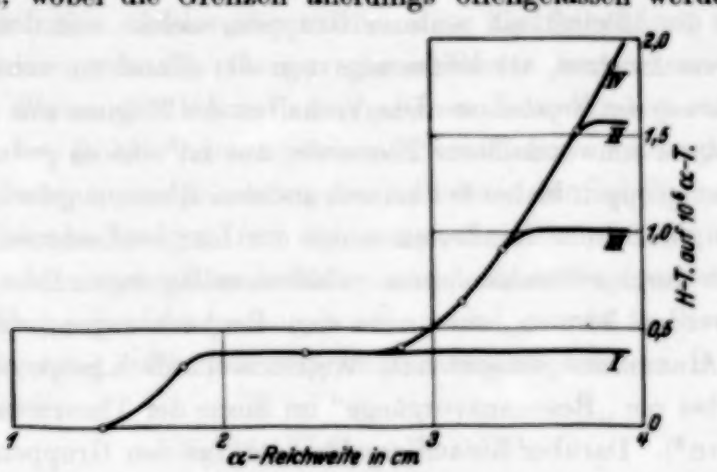


Fig. 7. Anregungskurve.

Von jetzt ab ist nur noch die I. Protonengruppe vorhanden, die sich über ein größeres α-Intervall auch nicht wesentlich ändert. Erst wenn die α-Reichweite nur noch 1,8 cm beträgt (Kurve 7), ist ein kleiner Rückgang der I. Protonengruppe zu bemerken. Unterhalb 1,5 cm α-Reichweite wurden überhaupt keine Protonen mehr beobachtet, deren Reichweite über 5 cm hinausgeht. Das Anregungsgebiet der ersten Protonengruppe liegt dann zwischen 1,5 und 1,9 cm α-Reichweite. Doch ist die Möglichkeit nicht ganz auszuschließen, daß noch unterhalb einer α-Reichweite von 1,5 cm die Gruppe I mit einer Reichweite kleiner als 5 cm und wesentlich geringerer Intensität existiert.

Fig. 7 stellt die aus Fig. 6 abgeleitete „integrale Anregungskurve" bei der Absorption 5 cm dar. Hier ist als Abszisse die α-Reichweite in cm Luft und als Ordinate die Ausbeute an Protonen von mehr als 5 cm Reichweite abgetragen. Man sieht, daß innerhalb des α-Reichweitenintervalls von 1,5 bis 1,9 cm die erste Protonengruppe angeregt wird. Die α-Teilchen, deren Reichweiten zwischen 1,9 und 2,8 cm liegen, können keine weiteren Protonen

auslösen. Die weiteren Beobachtungspunkte kann man an sich durch eine glatte Kurve verbinden, doch erkennt man aus den oben diskutierten Gruppenverhältnissen der Fig. 6, daß die Kurve in Fig. 7 aufzufassen ist als Überlagerung von mehreren Anregungskurven des bei Gruppe I gefundenen Typs, wobei die Reihenfolge der Anregbarkeit nicht zusammenfällt mit derjenigen der Reichweiten. Man sieht, daß zur Gruppenzerlegung der Protonen die Anregungskurve allein nicht ausreichend sein kann, wenn die Anregungsenergien nahe beieinander liegen. Die Grenzen der einzelnen Anregungsintervalle sind natürlich nicht genau festlegbar, da sie sich zum Teil überschneiden, wie überhaupt die Fig. 7 mehr schematisch zu nehmen ist. Auch die Möglichkeit weiterer Gruppen, welche mit den vier beobachteten verschmelzen, ist keineswegs von der Hand zu weisen.

6. Deutung der Ergebnisse. Das Verhalten des Magnesiums ähnelt demjenigen anderer umwandelbarer Elemente, nur ist eine so gedrängte Folge von Protonengruppen bisher bei keinem anderen Element gefunden worden. Der Befund, daß zum mindesten einige der hier beobachteten Protonengruppen nur durch α-Strahlen eines verhältnismäßig engen Energiebereiches angeregt werden können, entspricht den Beobachtungen, welche zuerst Pose[1]) an Aluminium gemacht hat. Wellenmechanisch gesprochen handelt es sich hierbei um „Resonanzvorgänge" im Sinne der Theorie von Gurney und Condon[2]). Darüber hinaus ergaben sich bei den Gruppen II und IV Anzeichen, daß innerhalb der Anregungsintervalle die Protonenreichweiten sich in demselben Sinne wie die α-Reichweiten ändern, wie es das Energieprinzip verlangt. Dies bedeutet, daß die Breite der Anregungsintervalle in der Tat auf der endlichen Breite der Kernniveaus beruht.

In Tabelle 2 sind die gemessenen Protonenreichweiten mit den sie erregenden α-Reichweiten zusammengestellt. Die Protonenreichweiten sind zum Teil etwas größer als die in Tabelle 1 aufgeführten. Es muß nämlich berücksichtigt werden, daß die Protonen einer Resonanzgruppe etwas unter-

Tabelle 2. (Energiebilanz.)

Protonengruppe	Reichweiten in cm Luft für		Energien in 10^6 e-Volt für		Energietönungen in 10^6 e-Volt für die Magnesiumisotope		
	α-Teilchen	*H*-Teilchen	α-Teilchen	*H*-Teilchen	24	25	26
I	1,9	7,1	3,25	2,09	— 0,60	— 0,62	— 0,64
II	3,7	8,5	5,04	2,31	— 1,90	— 1,93	— 1,96
III	3,4	9,8	4,78	2,50	— 1,48	— 1,51	— 1,53
IV	3,9	11,6	5,25	2,76	— 1,61	— 1,64	— 1,67

[1]) H. Pose, ZS. f. Phys. **64**, 1, 1930. — [2]) R. W. Gurney u. E. U. Condon, l. c.

halb der Magnesiumoberfläche entstehen, wenn die Energie der auftreffenden α-Teilchen größer als die Resonanzenergie ist. Für die hieraus entstehende Absorption im Magnesium selbst ist in Tabelle 2 korrigiert.

Um die Energiebilanzen aufzustellen, muß man von der Reichweite R_H auf die Geschwindigkeit v_H der Protonen schließen. Dieser Zusammenhang ist am eingehendsten von Blackett[1]) diskutiert worden, leider nur für Protonenreichweiten zwischen 15 und 100 cm. Da jedoch in diesem Bereich Blacketts Werte sich gut durch die Beziehung:

$$v_H = 1{,}14 \cdot 10^9 \cdot R_H^{1/3{,}5}$$

darstellen lassen, so scheint es berechtigt, diese Formel auch auf die hier gemessenen kürzeren Reichweiten anzuwenden. Zur Berechnung der Energie der α-Teilchen wurde das Geigersche v^3-Gesetz benutzt mit den von Lewis und Wynn-Williams[2]) angegebenen Korrektionen. Stellt man an Hand der von Bothe[3]) durchgeführten Berechnung die Energiebilanz auf für die vier Protonengruppen, so ergeben sich die in der Tabelle 2 zusammengestellten Energietönungen für die entsprechenden vier Umwandlungsprozesse. Da kein bestimmter Anhaltspunkt dafür vorliegt, welches der drei bekannten Magnesiumisotope umgewandelt wird, wurde die Rechnung für alle drei ausgeführt. Für das Magnesiumisotop 26 würde z. B. die Kernreaktion lauten:

$$Mg^{26} + He^4 \rightarrow Al^{29} + H^1.$$

Immer sind die Umwandlungsvorgänge mit Energieverbrauch verbunden.

Die Protonengruppen eines und desselben Kernes können in zweierlei Beziehung zueinander stehen:

a) Die kürzeren Gruppen entstehen dadurch, daß ein Teil der Energie, welche bei Aussendung der längsten Gruppe frei wird, zur Anregung des Kerns verbraucht und dann als γ-Quant ausgestrahlt wird[4]). In dieser Weise zusammenhängende Gruppen sollten stets gleichzeitig auftreten und daher auch dieselbe *Anregungsenergie* bei verschiedener Energietönung besitzen. Solche Gruppen wurden hier nicht beobachtet, obwohl das Magnesium eine γ-Strahlung aussendet[5]). Es könnten jedoch noch sehr schwache Gruppen von mehr als 12 cm Reichweite oder solche von weniger als 5 cm Reichweite vorhanden sein.

---

[1]) P. M. S. Blackett, Proc. Roy. Soc. London (A) **135**, 132, 1932. — [2]) W. B. Lewis u. C. E. Wynn-Williams, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 349, 1932. — [3]) W. Bothe, Handb. d. Phys. (2. Aufl.) Bd. XXII/1, S. 183. — [4]) W. Bothe u. H. Becker, ZS. f. Phys. **66**, 289, 1930; J. Chadwick, J. E. R. Constable u. E. C. Pollard, Proc. Roy. Soc. London (A) **130**, 463, 1931. — [5]) W. Bothe u. H. Becker, l. c.

b) Die Aussendung der verschiedenen Gruppen führt zur selben Kernkonstellation, aber diese wird von verschiedenen α-Resonanzniveaus des Kerns aus erreicht. In diesem Falle sollten bei verschiedener Anregungsenergie die *Energietönungen* identisch sein. Dies ist möglicherweise bei den Gruppen III und IV der Fall, doch läßt sich das nicht mit Sicherheit entscheiden.

Im ganzen gewinnt man den Eindruck, daß nicht alle vier Gruppen einem und demselben Magnesiumisotop angehören.

Wesentlich weiter gehende Schlüsse dürften im Falle des Magnesiums schwer zu gewinnen sein, da die Protonengruppen so außergewöhnlich dicht beieinander liegen und die Zuordnung zu den einzelnen Isotopen so schwierig ist.

7. Zusammenfassung. Das Rutherford-Geigersche Proportionalzählrohr wurde auf seine Brauchbarkeit für Umwandlungsversuche untersucht und besonders günstig befunden. Es ermöglicht in einfachster Weise die Registrierung von α-Teilchen oder Protonen, auch in Gegenwart von β- und γ-Strahlen, bei praktisch unbegrenzter Zählfläche.

Mit dem Proportionalzählrohr wurde die künstliche Umwandlung des Magnesiums untersucht. Es wurden Absorptionskurven der Protonen aufgenommen, welche durch Polonium-α-Strahlen in dicker Magnesiumschicht unter 90^0 zur α-Richtung ausgelöst werden.

Es wurden vier Protonengruppen gefunden und deren Anregungsbedingungen durch Variation der α-Reichweite ermittelt. Mindestens einige der Gruppen sind „Resonanzgruppen" in dem Sinne, daß sie nur durch α-Teilchen eines verhältnismäßig engen Energiebezirks angeregt werden. Die Energietönung der Umwandlungsprozesse ist für alle beobachteten Gruppen negativ.

Die Arbeit wurde im November 1931 begonnen im Physikalischen Institut der Universität Gießen und im Physikalisch-Radiologischen Institut der Universität Heidelberg beendet. Herrn Prof. Dr. W. Bothe danke ich sehr für die Überlassung des Themas und ganz besonders für die überaus fördernden Ratschläge und freundliche Hilfe im Verlaufe der Arbeit. Für die Untersuchung wurden Mittel benutzt, welche die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und die Preußische Akademie der Wissenschaften Herrn Prof. Bothe überlassen haben.

Das photographische Schwärzungsgesetz bei ultraweicher Röntgenstrahlung.

Von **H. Broili** und **H. Kiessig** in Stuttgart.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Dezember 1933.)

Es wurden Schwärzungskurven für die Kohlenstoffstrahlung (45 Å) und zum Vergleich für die Cu $K\alpha$-Strahlung (1,54 Å) für verschiedene Emulsionen aufgenommen und ihre relativen Empfindlichkeiten für beide Wellenlängen gemessen.

Für Röntgenstrahlen und sichtbares Licht sind die Schwärzungsgesetze der photographischen Platte bekannt. Es läßt sich jedoch hieraus nicht ableiten, welche Gesetzmäßigkeiten für eine Strahlung von etwa 45 Å zu erwarten sind. Für Röntgenstrahlen steigt die Schwärzungskurve im Schwärzungs-Zeit-Kurvenbild vom Ursprung aus linear an und bleibt auch für normale Schwärzungen weitgehend linear. Die Schwärzungskurve für Licht zeigt ein weniger einfaches Bild. Sehr geringe Lichtenergien geben noch keine Schwärzung. Erst wenn der „Schwellenwert" überschritten ist, zeigt sich der zunächst lineare Anstieg, der aber schon bei mittleren Schwärzungen umbiegt und weniger rasch anwächst[1]).

Die Strahlung von 45 Å mit einer Anregungsspannung von 270 Volt ist von der eigentlichen Röntgenstrahlung mit einer Anregungsspannung von 10000 bis 100000 Volt schon sehr weit entfernt. Das auffallende Quant ist also viel kleiner. Auch die Absorptionsverhältnisse in der photographischen Schicht sind vollkommen anders als bei Röntgenstrahlen. Die nur zu einem Bruchteil in der photographischen Schicht absorbierten Röntgenstrahlen erfassen die Tiefe der Schicht nahezu gleichmäßig. Bei 45 Å ist aber die Absorption so stark, daß schon innerhalb der Schicht ein starker Intensitätsabfall erfolgt und die Strahlung vollkommen absorbiert wird. Es können hier also nur die an der Oberfläche liegenden Silberkörner den wesentlichsten Beitrag zur Schwärzung liefern.

Zur Untersuchung der Schwärzungskurve für ultraweiche Röntgenstrahlen haben wir die K-Linie von Kohlenstoff, $\lambda = 45$ Å, benutzt. Zur Erzeugung der Linie haben wir das von Renninger[2]) beschriebene Vakuum-Gitterspektrometer verwendet. Das Antikathodenmaterial der Röntgenröhre war Graphit. Die Höhe der Kohlenstofflinie von 30 mm wurde in fünf Felder von je 6 mm Höhe geteilt. Das oberste Feld, das mittlere und

[1]) Vgl. z. B. R. Glocker, Fortschritte auf dem Gebiet der Röntgenstrahlen **29**, 100, 1922. — [2]) M. Renninger, ZS. f. Phys. **78**, 510, 1932.

das unterste wurden während der ganzen Zeit der Aufnahme belichtet. Die Belichtungszeit der beiden Zwischenfelder konnte mit Hilfe einer Abdeckvorrichtung beliebig abgestuft werden, so daß auf einer Aufnahme drei Schwärzungswerte erhalten wurden. Die Photometrierung dieser Aufnahme liefert in Verbindung mit dem bekannten Belichtungszeitverhältnis drei Punkte der Schwärzungskurve. Aus mehreren solchen Aufnahmen mit entsprechend gewählten Schwärzungswerten läßt sich dann durch Angleichen der Kurvenstücke die ganze Schwärzungskurve gewinnen.

Als Entwicklungsbad wurde ein Teil Hauff-Metol-Hydrochinon-Entwickler mit vier Teilen Wasser verdünnt, und auf 10 cm^3 Lösung wurde ein Tropfen Bromkaliumlösung 1 : 10 hinzugesetzt. Die Entwicklungszeit war jeweils sechs Minuten bei 18° C. Der Entwickler wurde jedesmal frisch angesetzt. Die Schwärzungen wurden mit einem lichtelektrischen Photometer ausgewertet, bei dem durch Einstellung eines Nicols direkt in absoluter Schwärzung ausgewertet wird.

Es wurden untersucht die Agfa-Contrast-Platte, die Hauff-Prozeß-Platte, die Hauff-Spezial-Platte[1]), die für spektroskopische Untersuchungen im Ultraviolett hergestellt worden war und deshalb weniger Gelatine enthält, und der Schleussner-Doneo-Röntgenfilm. Eine vergleichende Übersicht der Eigenschaften der benutzten Platten zeigt die folgende Tabelle.

Tabelle.

Aufnahmematerial	Korn	Relative Empfindlichkeiten		
		45 Å	1,54 Å	
Agfa Contrast . . .	sehr fein	1	1	Reproduktionsplatte 5° Scheiner
Hauff Prozeß . . .	fein	2,6	2	Reproduktionsplatte 7° Scheiner
Hauff Spezial . . .	normal	8	7,5	Gelatinarme Ultraviolettplatte
Schleussner Doneo .	grob	2,6	12	Doppelseitig begossener Röntgenfilm

Für die Kohlenstoffstrahlung ist die Hauff-Spezial-Platte weitaus am empfindlichsten. Beim Photometrieren von Spektrallinien ist aber die Größe des photographischen Korns sehr wesentlich, besonders, wenn es sich um Feinstrukturen von Linien handelt. Hier gibt dann die Agfa-Contrast-

[1]) Wir danken Herrn Dr. Bogisch von der Hauff A. G. für seine freundliche Unterstützung bei der Suche nach einer für die ultraweiche Röntgenstrahlung besonders empfindlichen Emulsion und für die Überlassung der Platten.

Platte die besten Resultate. Meist dürfte jedoch die Feinkörnigkeit der empfindlicheren Hauff-Prozeß-Platte genügen. Der doppelseitig begossene Doneo-Röntgenfilm bringt in diesem Gebiet keine Vorteile gegen normale Platten, da die rückwärtige Schicht nicht zur Wirksamkeit kommt und das große Korn das Erkennen von Feinheiten erschwert.

Zur Auswertung der Halbwertsbreite der Kohlenstofflinie, über die noch keine volle Klarheit herrscht[1]), ist es nötig, den Zusammenhang zwischen Schwärzung und Intensität zu kennen. Wir haben daher Schwärzungskurven aufgenommen, und zwar haben wir die Schwärzung in Abhängigkeit von der Belichtungszeit bei gleichbleibender Intensität gemessen.

Die Fig. 1 bis 3 zeigen die Schwärzungskurven der Agfa-Contrast-Platte, der Hauff-Prozeß-Platte und des Doneo-Films. Die Schwärzungskurve der Hauff-Spezial-Platte ist aus Gründen der Raumersparnis nicht wiedergegeben. Als Ordinate ist die Schwärzung angetragen, als Abszisse die Zeit in willkürlichen Einheiten. Es sind die Zeitmaßstäbe jeweils anders, so daß die Kurven nicht aufeinander bezogen werden dürfen. Für die relativen Empfindlichkeiten müssen die in der Tabelle angegebenen Werte herangezogen werden. Die Kurven für die Kohlenstoffstrahlung zeigen, daß der Bereich, in dem die Schwärzung linear mit der Belichtungszeit zunimmt, sehr klein ist.

Bei der Hauff-Prozeß-Platte (Fig. 2) geht der lineare Bereich noch bis zu einer Schwärzung $S = 0{,}4$, beim Doneo-Film (Fig. 3) und bei der Hauff-Spezial-Platte nur bis zu $S = 0{,}15$. Bei der Agfa-Contrast-Platte (Fig. 1) kann man überhaupt nicht mehr von Linearität sprechen. Es zeigt sich hier von Anfang an eine Krümmung, die in anderem Sinne verläuft als die Krümmung bei größeren Schwärzungen. Auf diese bei Röntgenstrahlen noch nicht beobachtete Erscheinung soll nachher noch eingegangen werden.

Im eigentlichen Gebiet der Röntgenstrahlen beobachtet man bei geeigneter Entwicklung einen fast geradlinigen Verlauf der Schwärzungskurve. Es handelt sich nun um die Frage, ob die Ursache des gekrümmten Kurvenverlaufs in der Natur der ultraweichen Röntgenstrahlen liegt oder in der Beschaffenheit der betreffenden Emulsion zu suchen ist.

Deshalb wurden auch für die Kupfer-$K\alpha$-Strahlung, $\lambda = 1{,}54$ Å, Schwärzungskurven aufgenommen und in den Fig. 1 bis 3 für die entsprechenden Emulsionen mit eingezeichnet. Der für Röntgenstrahlen hergestellte Schleussner-Doneo-Film (Fig. 3) zeigt den erwarteten geradlinigen Verlauf bis etwa zur Schwärzung $S = 1{,}0$; erst dann beginnt eine leichte

[1]) M. Renninger, ZS. f. Phys. **78**, 510, 1933.

Krümmung (in Fig. 3 ist die Kurve nur bis $S = 0{,}6$ eingezeichnet). Aber auch die nicht für Röntgenstrahlen hergestellten Platten Agfa-Contrast (Fig. 1) und Hauff-Prozeß (Fig. 2) zeigen eine ähnliche Schwärzungskurve. Die Hauff-Prozeß-Platte ist linear bis zu $S = 1{,}0$ und die Agfa-Contrast

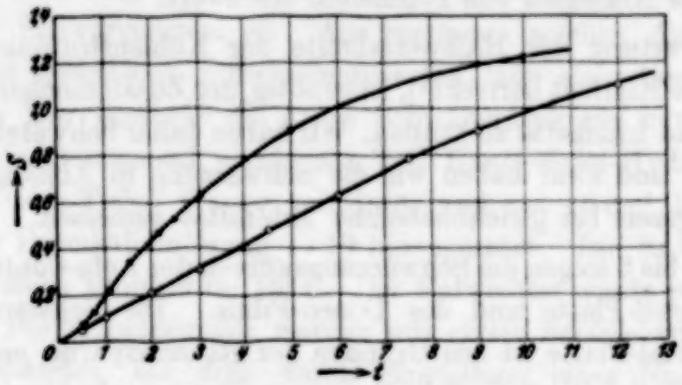


Fig. 1. Schwärzungskurve der Agfa-Contrast-Platte.
● Für C $K\alpha$-Strahlung. o Für Cu $K\alpha$-Strahlung.

bis zu $S = 0{,}8$. Die Schwärzungskurve der Hauff-Spezial-Platte jedoch verläuft wieder gekrümmter. Hier endet der geradlinige Teil schon bei $S = 0{,}4$. Sie ist aber wesentlich gestreckter als die entsprechende Kurve

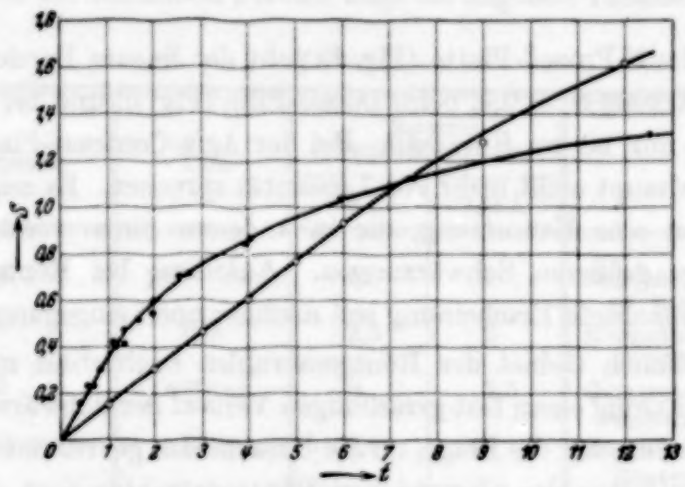


Fig. 2. Schwärzungskurve der Hauff-Prozeß-Platte.
● Für C $K\alpha$-Strahlung. o Für Cu $K\alpha$-Strahlung.

für die Kohlenstoffstrahlung. Der Vergleich für die beiden Strahlungen zeigt also, daß alle aufgenommenen Schwärzungskurven für die langwellige Kohlenstoffstrahlung einen sehr viel gekrümmteren Verlauf besitzen als für die Kupfer-$K\alpha$-Strahlung.

Während bei Kohlenstoffstrahlung alle übrigen Kurven vom Ursprung aus geradlinig ansteigen, wächst die Schwärzungskurve der Agfa-Contrast-

Platte zunächst langsam an bis zur Schwärzung $S = 0{,}1$; erst dann zeigt sie ihren normalen Verlauf. Es heißt dies, daß die geringen Schwärzungen unterdrückt werden. Dieses grundsätzliche Abweichen erinnert an das Verhalten im optischen Gebiet, wo ein Schwellenwert regelmäßig beobachtet wird. In unserem Fall ist der Schwellenwert nur schwach ausgebildet. Es ist diese Kurvenform zweifellos als Übergang anzusprechen der Schwärzungskurven der Röntgenstrahlen zu denen des Lichtes. Es muß ja eine allmähliche Änderung der Kurvenform der Röntgenstrahlen mit geradem Anstieg in die des Lichts mit Schwellenwert erfolgen, wenn man von den Röntgenstrahlen zu längeren Wellen übergeht. Es liegt kein Grund vor, anzunehmen, daß diese Änderung plötzlich erfolgt. Bei der Agfa-Contrast-Platte ist man offenbar für die Kohlenstofflinie in diesem Übergangsgebiet. Bei den anderen Emulsionen haben wir keinen Schwellenwert gefunden. Es sind jedoch diese Kurven bei den sehr geringen Schwärzungen nicht so gründlich untersucht, daß sie einen ganz geringen Schwellenwert ausschließen. Agfa-Contrast ist die feinkörnigste untersuchte Platte; vielleicht ist dies der Grund für das abweichende Verhalten.

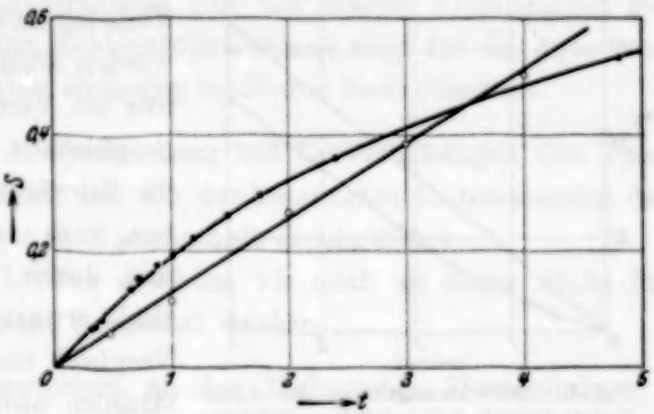


Fig. 3. Schwärzungskurve des Doneo-Films.
● Für C $K\alpha$-Strahlung. ○ Für Cu $K\alpha$-Strahlung, vollkommen gradlinig bis $S = 1{,}0$.

Wir haben den untersten Anstieg der Schwärzungskurve der Agfa-Contrast-Platte wegen seiner Wichtigkeit noch gesondert untersucht. Die Kurve in Fig. 4 zeigt, daß dieser unterste allmähliche Anstieg durch viele übereinstimmende Kurvenpunkte belegt ist, so daß an der Existenz des Schwellenwertes nicht gezweifelt werden kann. Wir haben auch das unterste Kurvenstück der mit der Kupfer-$K\alpha$-Strahlung aufgenommenen Schwärzungskurve eingezeichnet. Diese geht in diesem Bereich streng linear nach dem Nullpunkt.

In der für Licht üblichen Darstellung mit logarithmisch anwachsender Zeitkoordinate[1]) wird z. B. die Schwärzungskurve der Hauff-Prozeß-Platte

[1]) Wir haben in unseren Kurven die numerische Darstellung der Zeitachse benutzt, weil diese immer dann vorzuziehen ist, wenn man in dem Gebiet kleiner Schwärzungen arbeitet, also vor allem bei der Untersuchung des Schwellen-

schon von $S = 0{,}5$ an linear und bleibt mindestens bis $S = 1{,}3$ gerade. Im normalen Röntgengebiet beginnt in dieser logarithmischen Darstellung der geradlinige Teil erst bei $S = 1{,}5$[1]).

Wir haben gefunden, daß für die langwellige Kohlenstoffstrahlung die Schwärzungs-Zeit-Kurven viel gekrümmter verlaufen als für kürzerwellige Strahlung. Hieran ist zweifellos die hohe Absorption der Kohlenstoffstrahlung schuld. Es wird, wie wir in der Einleitung schon ausgeführt haben, die Strahlung von 45 Å so stark absorbiert, daß nur die in geringer Tiefe lagernden Silberkörner geschwärzt werden können. Wird hierdurch etwa nur ein Viertel der Dicke der photographischen Schicht erfaßt, so kann, da Schwärzungen sich einfach addieren, auch nur eine Schwärzungskurve mit durch 4 geteilter Schwärzungsskale erwartet werden, wenn man als Vergleich eine mit normalen Röntgenstrahlen aufgenommene Schwärzungskurve heranzieht. Hiernach kann man folgern, je dünner die photographische Schicht an und für sich ist, um so geringer wird der Unterschied zwischen der langwelligen und der kürzerwelligen Strahlung sein. Dies erklärt, warum der Unterschied bei den benutzten dünnschichtigen Platten geringer ausfällt als bei dem Doneofilm.

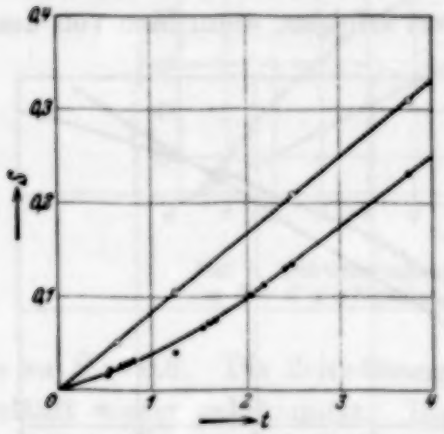


Fig. 4. Schwärzungskurve der Agfa-Contrastplatte bei geringen Schwärzungen.
● Für C $K\alpha$-Strahlung (Schwellenwert).
○ Für Cu $K\alpha$-Strahlung.

Wir haben bei der Schwärzungskurve der Agfa-Contrast-Platte für die Kohlenstoffstrahlung gesehen, daß wir uns schon den Verhältnissen für sichtbares Licht nähern. Es ist deshalb zu vermuten, daß der Schwarzschild-Exponent, der für Röntgenstrahlen gleich 1 ist[2]), hier kleiner als 1 wird. Es wäre sehr interessant, dies festzustellen, aber die experimentelle Untersuchung ist sehr schwierig. Für die praktische Anwendung der Schwärzungskurven im Gebiet der Kohlenstoffstrahlung wird voraussichtlich der Schwarzschild-Exponent noch keine Bedeutung haben.

---

wertes. In der logarithmischen Darstellung würde der Kurventeil der kleinsten Schwärzungen stark hinausgezogen und schließlich abgeschnitten, da $\log (t = 0)$ bei $-\infty$ liegt.

[1]) R. Glocker, Fortschritte auf dem Gebiet der Röntgenstrahlen **29**, 100, 1922. — [2]) F. Luft, Fortschr. d. Röntgenstr. **46** (Kongreßheft), 55, 1932; Veröffentl. d. wissensch. Zentral-Laboratoriums d. phot. Abt. Agfa **3**, 1933.

Sämtliche Schwärzungskurven der Kohlenstoffstrahlung wurden mit annähernd gleichen Zeiten durch entsprechende Bemessung der Strahlungsintensität aufgenommen, um den Einfluß eines etwa vorhandenen Schwarzschild-Exponenten auf den Kurvenverlauf auszuschalten. Die Belichtungszeiten waren für die Felder geringster Schwärzung 15 Minuten, für die stärksten Schwärzungen etwa 3 bis 5 Stunden.

Zusammenfassung. Die für die Kohlenstoffstrahlung aufgenommenen Schwärzung-Zeit-Kurven zeigen einen stark gekrümmten Verlauf, während bei den Kurven der Cu $K\alpha$-Strahlung eine fast lineare Abhängigkeit gemessen wird. Die Kurve für Kohlenstoffstrahlung zeigt für die Agfa-Contrast-Platte einen kleinen aber eindeutig meßbaren Schwellenwert.

Die Arbeit wurde im Zusammenhang mit Untersuchungen von Feinstrukturen der Kohlenstofflinie mit der dankenswerten Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft durchgeführt.

Herrn Professor R. Glocker möchten wir auch an dieser Stelle für sein stets förderndes Interesse herzlichst danken.

Stuttgart, Röntgenlaboratorium an der Technischen Hochschule.

Eine neue Deutung der Wellenmechanik.

Von **E. Madelung** und **S. Flügge** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 5. Dezember 1933.)

Unter Einführung einer vierten Raumdimension (u) werden das skalare Potential und das Magnetfeld als Mittelwerte bezüglich dieser Richtung in die Wellenmechanik eingeführt. Dabei wird der Massenpunkt durch eine Zwangskraft im Raum unserer Anschauung (x, y, z) festgehalten gedacht. Die Quantenerscheinungen lassen sich deuten als Bewegungen in der u-Richtung; im Grenzfall der klassischen Mechanik ist diese unmöglich, die Bindung an den Raum x, y, z unendlich fest. Die Ruhenergie wird als Nullpunktsenergie der Querbewegung in u-Richtung gedeutet. Das Ganze wird am Beispiel einer ebenen Lichtwelle anschaulich durchgeführt (§ 3). In § 4 wird die Theorie auf die Diracschen Gleichungen übertragen.

Einleitung.

Die Wellenmechanik weist in ihrer üblichen Form eine Reihe von Härten auf, die stets ein leises Unbehagen zurücklassen. So wird bei der Einführung des Magnetfeldes gern der Weg über die Relativitätstheorie eingeschlagen, obwohl man am Ende die relativistischen Glieder wieder vernachlässigt. Vermeidet man diese Schwierigkeit, so bleibt der Übergang vom kräftefreien Falle zu dem durch das Viererpotential A_i bestimmten durch die Substitution

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_i} \longrightarrow \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{e}{c}A_i$$

unbefriedigend aus drei Gründen: einmal wegen seines rein formalen Charakters, der Ersetzung des Impulses durch einen Operator, zum andern, da die Erweiterung des Operators erster Ordnung stattfindet auf Grund einer Überlegung, die ursprünglich an der Energie, also einem Operator zweiter Ordnung angestellt wurde, ein Umstand, der besonders in der Diracschen Theorie als Willkür erscheint, drittens endlich, weil wir vermuten, daß eine bessere Theorie auch A_i in gleicher Weise durch einen Operator ersetzen müßte, um zur Quantelung des Feldes zu gelangen.

In den folgenden Zeilen wird ein einfacher und physikalisch deutbarer Weg zur Vermeidung dieser Schwierigkeiten gezeigt. Der leitende Gedanke hierbei ist, die im dreidimensionalen „wirklichen" Raume (R_3) auftretenden Kräfte als „Zwangskräfte" aufzufassen, die, aus einer höheren Dimension herrührend, den Massenpunkt in den drei Raumdimensionen festhalten. Der Begriff der Zwangskraft ist hierbei etwas weiter gefaßt, als es üblicherweise in der klassischen Mechanik geschieht.

§ 1. Bewegung eines Punktes auf einer Fläche in der Wellenmechanik.

In elementaren Darstellungen der Wellenmechanik findet man gewöhnlich für die Berechnung des Rotators folgendes Rezept angegeben: Wir betrachten eine Bewegung, bei der r konstant ist, etwa $= a$, setzen also diesen Wert für r in die Schrödinger-Gleichung ein und streichen alle Differentialquotienten nach r einfach weg. Daß ein solches Verfahren gestattet ist, ist keineswegs selbstverständlich, vielmehr erfordert es eine eingehende Überlegung, um zu dieser Vorschrift zu gelangen, vor allem aber, um die Grenzen abzustecken, in denen sie überhaupt statthaft ist. Bleiben wir einen Augenblick bei unserem Beispiele des Rotators, so entsteht die Frage, wie man es einrichten kann, daß sich der Massenpunkt auf einer Kugelfläche $r = a$ bewegt. Offenbar muß er durch eine „Zwangskraft" auf dieser Fläche gehalten werden, etwa in der Art, daß das Potential V innerhalb und außerhalb der Fläche $r = a$ außerordentlich steil zu großen Werten ansteigt und nur auf der Kugelfläche selbst einen endlichen Wert V_0 besitzt. Ist V_0 eine Konstante und hängt V nur von r ab, so haben wir eine Zwangskraft im Sinne der klassischen Mechanik vor uns; das Potential besitzt parallel zur Fläche keinen Gradienten, und die Zwangskraft leistet keine Arbeit. Der mathematische Ausdruck dafür ist die Separierbarkeit der Schrödinger-Gleichung, was für unser Beispiel auf das oben angegebene Rezept hinausläuft. Ist die Bindungsfestigkeit $\left.\frac{\partial^2 V}{\partial u^2}\right|_{r=a}$ des Punktes an die Fläche dagegen längs der Kugelfläche veränderlich, besitzt diese also einen Gradienten in der Fläche, so wird die Schrödinger-Gleichung — wenn sie sich überhaupt noch separieren läßt — doch zum mindesten sehr wesentlich modifiziert.

Es sei eine Fläche F gegeben, in der wir Gaußsche Koordinaten x, y einführen. Die beiden Beltramischen Differentialparameter in der Fläche bezeichnen wir mit ∇ und ∇^2. Ferner soll eine Koordinate u den senkrechten Abstand von der Fläche messen. Um einen Massenpunkt in der Fläche zu führen, müssen wir offenbar zu dem schon vorhandenen Potential $V(x, y)$ ein Zwangspotential $W(x, y, u)$ hinzufügen, das beiderseits der Fläche sehr schnell ansteigt. Gehen wir nun in die Schrödinger-Gleichung

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial u^2} + \nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2}[E - V(x, y) - W(x, y, u)]\,\psi = 0 \qquad (1, 1)$$

mit dem Ansatz

$$\psi = \varphi(x, y)\, f(x, y, u) \qquad (1, 2)$$

ein, und üben die Operation

$$\int f^* \ldots \mathrm{d}u$$

darauf aus, so erhalten wir

$$\Delta\varphi + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}[E-V]\varphi + 2\,\nabla\varphi\cdot\frac{\int f^*\nabla f\,\mathrm{d}u}{\int f^* f\,\mathrm{d}u}$$

$$+\left[\frac{\int f^*\Delta f\,\mathrm{d}u}{\int f^* f\,\mathrm{d}u} + \frac{\int f^*\frac{\partial^2}{\partial u^2} f\,\mathrm{d}u}{\int f^* f\,\mathrm{d}u} - \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\frac{\int f^* W f\,\mathrm{d}u}{\int f^* f\,\mathrm{d}u}\right]\varphi = 0. \quad (1,3)$$

Eine wahre Zwangskraft, die keine Arbeit an dem Massenpunkt leistet, liegt offenbar dann und nur dann vor, wenn $\nabla f = 0$, d. h. f eine Funktion von u allein wird. Dann ist auch $\Delta f = 0$, und die beiden letzten Terme werden bis auf den Faktor φ konstant, wenn W ebenfalls nur von u abhängt. Wir erhalten dann also die Schrödinger-Gleichung in zwei Dimensionen

$$\Delta\varphi + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}(E+\lambda-V)\varphi = 0, \quad (1,4)$$

die durch einen Separationsparameter λ erweitert ist, welcher seinerseits wieder aus dem Eigenwertproblem folgt

$$\frac{\partial^2 f}{\partial u^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}(\lambda - W) f = 0. \quad (1,5)$$

Setzen wir etwa $W = \alpha \cdot w(u)$, so lautet die Gleichung (1, 5) in der Variablen $\zeta = u/\sqrt{\alpha}$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial \zeta^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(\frac{\lambda}{\alpha} - w(u)\right) f = 0.$$

Die Eigenwerte $\eta_n = \lambda_n/\alpha$ hängen dabei nicht mehr von α ab. Lasse ich α nun über alle Grenzen wachsen, so steigt das Potential $W(u)$ beiderseits der Fläche unbegrenzt steil an; gleichzeitig geht der Abstand zwischen dem tiefsten Eigenwert und dem nächst höheren

$$\lambda_2 - \lambda_1 = \alpha(\eta_2 - \eta_1)$$

nach Unendlich. Für eine Zwangskraft, die den Punkt unendlich fest an die Fläche bindet, kann man sich also auf den tiefsten Eigenwert λ_1 beschränken, der seinerseits dann ebenfalls unendlich groß wird und die Nullpunktsenergie der Schwingung quer zur Fläche F darstellt.

§ 2. Vierdimensionale Betrachtung.

Diese Betrachtungsweise, die im Rahmen unserer bisherigen Ausführungen natürlich noch nichts Neues lehrt, läßt sich leicht verallgemeinern. Es liegt nämlich erstens die Frage nahe, ob sich nicht die Überlegung auch vom Standpunkt einer höheren Dimensionenzahl durchführen läßt; zum andern, welche Bedeutung den ∇-Gliedern zu-

kommt, die bei dem allgemeinen Ansatz mit $W(x, y, u)$ in Gleichung (1, 3) auftraten. Wir wollen beide Fragestellungen sogleich vereinigen, nehmen also für das Folgende an, es gäbe außer den drei Raumdimensionen x, y, z noch eine vierte (u), derart, daß die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung im kräftefreien Falle lautet

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\left(\Delta + \frac{\partial^2}{\partial u^2}\right)\psi. \tag{2, 1}$$

Wir gehen mit dem Ansatz

$$\psi = \varphi(x, y, z, t)\, f(x, y, z, t; u) \tag{2, 2}$$

ein, üben die Operation $\int f^* \ldots du$ aus und finden bei geeignetem Umordnen der Glieder nach Division mit dem Normierungsfaktor $\int f^* f\, du$ (der natürlich keine Konstante ist!) folgendes Resultat:

$$\Delta\varphi + 2\,\mathrm{grad}\,\varphi\frac{\int f^*\,\mathrm{grad}\, f\, du}{\int f^* f\, du} - \frac{4\pi i\mu}{h}\frac{\partial\varphi}{\partial t} - \frac{4\pi i\mu}{h}\frac{\int f^*\frac{\partial}{\partial t} f\, du}{\int f^* f\, du}\varphi$$
$$+\frac{\int f^*\Delta f\, du}{\int f^* f\, du}\varphi + \frac{\int f^*\frac{\partial^2}{\partial u^2} f\, du}{\int f^* f\, du}\varphi = 0. \tag{2, 3}$$

Vergleichen wir das mit der Gleichung für die Bewegung bei Vorhandensein eines Vektorpotentials $\mathfrak{A}$ und eines skalaren Potentials Φ:

$$\Delta\varphi + \frac{4\pi i}{h}\left(\frac{e}{c}\,\mathrm{grad}\,\varphi\cdot\mathfrak{A} - \frac{\partial\varphi}{\partial t}\right) - \frac{8\pi^2\mu}{h^2}(\mu c^2 + e\Phi)\varphi - \frac{4\pi^2 e^2}{h^2 c^2}\mathfrak{A}^2\varphi = 0. \tag{2, 4}$$

Das letzte Glied wird gewöhnlich weggestrichen. Die beiden Gleichungen (2, 3) und (2, 4) stimmen überein, wenn

$$\frac{e}{c}\mathfrak{A} = \frac{\int f^*\left(\frac{h}{2\pi i}\,\mathrm{grad}\right) f\, du}{\int f^* f\, du}, \tag{2, 5}$$

$$\left(\frac{e}{c}\mathfrak{A}\right)^2 = \frac{\int f^*\left(\frac{h}{2\pi i}\right)^2 \Delta f\, du}{\int f^* f\, du}, \tag{2, 6}$$

$$e\Phi = -\frac{\int f^*\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}\right) f\, du}{\int f^* f\, du}, \tag{2, 7}$$

$$\mu c^2 = \frac{1}{2\mu}\frac{\int f^*\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial u}\right)^2 f\, du}{\int f^* f\, du}. \tag{2, 8}$$

Wir erkennen also, daß das Viererpotential aufgefaßt werden kann als Mittelwert bezüglich der u-Dimension von Termen, die analog zu den üblichen Viererimpulsoperatoren gebildet sind. Dem Ausdruck (2, 8), dem Mittelwert der kinetischen Energie analog gebildet, kommt die Bedeutung der Ruhenergie zu. Er muß also eine Konstante sein; hinreichende Bedingung hierfür ist Proportionalität zwischen Zähler- und Nennerintegrand oder

$$\frac{\partial^2 f}{\partial u^2} + 2\left(\frac{2\pi}{h}\mu c\right)^2 f = 0. \tag{2,9}$$

Es besteht also die Möglichkeit, die Ruhenergie zu deuten als Nullpunktsenergie der Querschwingung in Richtung einer vierten Dimension. Dies erscheint besonders deshalb befriedigend, weil in Gleichung (2, 3) auch jetzt noch die Ruhenergie erscheint, obwohl wir relativistische Betrachtungen ganz vermieden haben.

Da das Viererpotential als Mittelwert eines Gradienten dargestellt ist, könnte es den Anschein haben, als folgte daraus notwendig $\operatorname{rot}\mathfrak{A} = 0$ oder wegen $\mathfrak{H} = \operatorname{rot}\mathfrak{A}$ verschwindende Magnetfeldstärke. Dies ist jedoch keineswegs der Fall, vielmehr finden wir:

$$\frac{2\pi i}{h}\frac{e}{c}\operatorname{rot}_z \mathfrak{A} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\int f^* f_y \,\mathrm{d}u}{\int f^* f \,\mathrm{d}u}\right) - \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\int f^* f_x \,\mathrm{d}u}{\int f^* f \,\mathrm{d}u}\right)$$

$$= \frac{1}{\left(\int f^* f \,\mathrm{d}u\right)^2}\left[\int f^* f \,\mathrm{d}u \int \begin{vmatrix} f_x^* f_x \\ f_y^* f_y \end{vmatrix} \mathrm{d}u - \begin{vmatrix} \int f_x^* f \,\mathrm{d}u & \int f_y^* f \,\mathrm{d}u \\ \int f^* f_x \,\mathrm{d}u & \int f^* f_y \,\mathrm{d}u \end{vmatrix}\right].$$

Man sieht unmittelbar, daß dieser Ausdruck verschwindet, wenn f reell oder rein imaginär ist. Für komplexes f ist dies jedoch keineswegs notwendig, eine interessante Parallele zu dem Verschwinden der statistischen Stromdichte bei reellen ψ-Funktionen im R_3.

§ 3. Diskussion am Beispiel der harmonischen Zwangskraft.

Wir setzen im folgenden quasielastische Bindung an den Raum der Koordinaten $x_1, \ldots, x_4 = ict$ voraus in der Form

$$f = \exp\left[-\tfrac{1}{2} W(x_1, x_2, x_3, x_4)\, u^2\right] \tag{3,1}$$

mit $W = \alpha + i\beta$ und $W + W^* = A$. Dann ist

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} = -\frac{1}{2} u^2 \frac{\partial W}{\partial x_i} f, \qquad \frac{\partial f}{\partial u} = -u W f,$$

und die Mittelwerte bezüglich u werden, wie man sich leicht überzeugt,

$$\left.\begin{aligned} \overline{\frac{\partial}{\partial x_i}} &= -\frac{1}{2}\frac{\partial W}{\partial x_i}\frac{1}{W + W^*} \\ \overline{\frac{\partial}{\partial u}} &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{3,2 a, b}.$$

Der letzte Mittelwert verschwindet, weil der Zählerintegrand eine ungerade Funktion $\left(u \cdot e^{-\frac{A}{2}u^2}\right)$ ist. Damit kann man schreiben:

$$\left.\begin{aligned} \frac{e}{c}\mathfrak{A} &= -\frac{h}{8\pi i}\frac{1}{\alpha}\operatorname{grad}(\alpha + i\beta), \\ e\Phi &= \frac{h}{8\pi i}\frac{1}{\alpha}\frac{\partial}{\partial t}(\alpha + i\beta), \end{aligned}\right\} \tag{3,3}$$

oder in invarianter Schreibweise unter Einführung des Viererpotentials A mit den Raumkomponenten $\mathfrak{A}$ und der Zeitkomponente $i\Phi$:

$$\frac{e}{c}A_\mu = -\frac{h}{8\pi i}\frac{1}{\alpha}\frac{\partial}{\partial x_\mu}(\alpha + i\beta). \tag{3,4}$$

Wir zeigen zunächst, daß die Rotation, also der Tensor

$$F_{\mu\nu} = \frac{\partial A_\mu}{\partial x_\nu} - \frac{\partial A_\nu}{\partial x_\mu} \tag{3,5}$$

nicht verschwindet:

$$\begin{aligned} F_{\mu\nu} &= i\frac{ch}{8\pi e}\left[\frac{\partial}{\partial x_\nu}\left(\frac{1}{\alpha}\frac{\partial}{\partial x_\mu}(\alpha + i\beta)\right) - \frac{\partial}{\partial x_\mu}\left(\frac{1}{\alpha}\frac{\partial}{\partial x_\nu}(\alpha + i\beta)\right)\right] \\ &= \frac{ch}{8\pi e}\frac{1}{\alpha^2}\cdot\begin{vmatrix} \frac{\partial\alpha}{\partial x_\nu} & \frac{\partial\alpha}{\partial x_\mu} \\ \frac{\partial\beta}{\partial x_\nu} & \frac{\partial\beta}{\partial x_\mu} \end{vmatrix}, \end{aligned} \tag{3,6}$$

und das ist in der Tat im allgemeinen nicht Null, wenn nicht α oder β konstant werden oder gar verschwinden (vgl. den Schluß von § 2). Man sieht übrigens bereits an dieser Stelle, daß der Feldtensor stets reell ist, obwohl A_μ komplex ist. Wir kommen darauf noch zurück.

Die Maxwellschen Gleichungen werden befriedigt; die Divergenz des Feldtensors ist

$$\begin{aligned} J_\mu &= \sum_\nu \frac{\partial F_{\mu\nu}}{\partial x_\nu} \\ &= \frac{ch}{8\pi e}\frac{1}{\alpha^2}\left[\beta_\mu \sum_\nu \alpha_{\nu\nu} - \alpha_\mu \sum_\nu \beta_{\nu\nu} + \sum_\nu (\alpha_\nu \beta_{\nu\mu} - \beta_\nu \alpha_{\nu\mu})\right] \end{aligned} \tag{3,7}$$

mit den Abkürzungen $\beta_\mu = \partial\beta/\partial x_\mu$ usw. Dieser Ausdruck stellt also gerade den Viererstrom dar. Ferner wird, wie man sich leicht überzeugt, auch die andere Maxwellsche Gleichung erfüllt:

$$\frac{\partial F_{\mu\nu}}{\partial x_\sigma} + \frac{\partial F_{\nu\sigma}}{\partial x_\mu} + \frac{\partial F_{\sigma\mu}}{\partial x_\nu} = 0. \tag{3,8}$$

Wir stellen uns nun die Aufgabe, mit Hilfe dieser harmonischen Zwangskraft eine ebene und linear polarisierte Lichtwelle zu beschreiben; wir wollen also folgende Komponenten des Vektorpotentials erhalten:

$$\left.\begin{aligned} A_1 &= a\cos\omega\left(t-\frac{y}{c}\right)+\frac{hci}{8\pi e}\frac{\partial V}{\partial x},\\ A_2 &= \frac{hci}{8\pi e}\frac{\partial V}{\partial y},\\ A_3 &= 0,\\ A_4 &= \frac{h}{8\pi e}\frac{\partial V}{\partial t} \end{aligned}\right\} \tag{3, 9}$$

mit

$$V = V(x, y, t) = v + iw. \tag{3, 10}$$

Anderseits soll A_μ gleich dem Ausdruck (3, 4) sein. Das ergibt:

$$\left.\begin{aligned} a\cos\omega\left(t-\frac{y}{c}\right) &= \frac{hci}{8\pi e}\left(\frac{1}{\alpha}\frac{\partial\alpha}{\partial x}+\frac{i}{\alpha}\frac{\partial\beta}{\partial x}-\frac{\partial v}{\partial x}-i\frac{\partial w}{\partial x}\right),\\ 0 &= \frac{1}{\alpha}\frac{\partial\alpha}{\partial y}+\frac{i}{\alpha}\frac{\partial\beta}{\partial y}-\frac{\partial v}{\partial y}-i\frac{\partial w}{\partial y},\\ 0 &= \frac{1}{\alpha}\frac{\partial\alpha}{\partial t}+\frac{i}{\alpha}\frac{\partial\beta}{\partial t}-\frac{\partial v}{\partial t}-i\frac{\partial w}{\partial t}. \end{aligned}\right\} \tag{3, 11}$$

Hieraus gewinnen wir sofort fünf Beziehungen zwischen den Größen α, β, v und w: In der ersten Gleichung (3, 11) muß nämlich rechts der Imaginärteil verschwinden, in der zweiten Gleichung sind Realteil und Imaginärteil gleich Null:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{1}{\alpha}\frac{\partial\alpha}{\partial x}=\frac{\partial v}{\partial x}, \quad \frac{1}{\alpha}\frac{\partial\alpha}{\partial y}=\frac{\partial v}{\partial y}, \quad \frac{1}{\alpha}\frac{\partial\alpha}{\partial t}=\frac{\partial v}{\partial t},\\ &\frac{1}{\alpha}\frac{\partial\beta}{\partial y}=\frac{\partial w}{\partial y}, \quad \frac{1}{\alpha}\frac{\partial\beta}{\partial t}=\frac{\partial w}{\partial t}. \end{aligned}\right\} \tag{3, 12}$$

Die Lösungen dieses Gleichungssystems sind

$$\alpha = e^v, \tag{3, 13}$$

$$\beta = \int e^v\left(\frac{\partial w}{\partial y}\,\mathrm{d}y+\frac{\partial w}{\partial t}\,\mathrm{d}t\right). \tag{3, 14}$$

Mit diesem Ergebnis hätten wir in die erste Gleichung (3, 11) einzugehen. Es genügt jedoch die Spezialisierung auf

$$v = v(x); \quad w = w(y, t). \tag{3, 15}$$

Dann wird

$$\alpha = e^v \quad \beta = e^v w,$$

und damit

$$a \cos \omega \left(t - \frac{y}{c}\right) = - \frac{h c}{8 \pi e} w (y, t) \frac{\partial v (x)}{\partial x}. \tag{3, 16}$$

Unser Problem wird also z. B. gelöst durch die Funktion

$$V = v + i w = - \frac{8 \pi e}{c h} x + i a \cos \omega \left(t - \frac{y}{c}\right). \tag{3, 17}$$

Man überzeugt sich in der Tat leicht davon, daß das durch (3, 9) und (3, 17) definierte Potential die Feldstärken

$$\mathfrak{H} = H_z = \frac{a \omega}{c} \sin \omega \left(t - \frac{y}{c}\right),$$

$$\mathfrak{E} = E_x = \frac{a \omega}{c} \sin \omega \left(t - \frac{y}{c}\right)$$

ergibt, welche eine ebene Welle darstellen. Die Größe W ergibt sich hier in der Form

$$W (x, y, t) = e^v (1 + i w) = e^{- \frac{8 \pi e}{c h} x} \left[1 + i a \cos \omega \left(t - \frac{y}{c}\right)\right].$$

Dieser Ausdruck ist natürlich eine spezielle Folge unseres Ansatzes (3, 15), und dürfte nur in bezug auf seine Abhängigkeit von y und t allgemeine Gültigkeit beanspruchen.

§ 4. Einführung der vierten Raumdimension in die Diracschen Gleichungen.

Übertragen wir jetzt unsere Überlegungen auf die Diracschen Gleichungen, so müssen wir ohne Zweifel an diesen eine Abänderung vornehmen im gleichen Sinne, wie wir in Gleichung (2, 1) den Δ-Operator durch ein Glied $\partial^2/\partial u^2$ erweitert haben. In der Diracschen Theorie wird natürlich nur der Operator $\partial/\partial u$ auftreten, und zwar wollen wir ihn für das Massenglied einführen und folgende Gleichungen an Stelle der Diracschen setzen:

$$\left.\begin{aligned}
\left(\frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y}\right) \psi_4 + \frac{\partial}{\partial z} \psi_3 + \left(\frac{\partial}{\partial l} + i \frac{\partial}{\partial u}\right) \psi_1 = 0, \\
\left(\frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y}\right) \psi_3 - \frac{\partial}{\partial z} \psi_4 + \left(\frac{\partial}{\partial l} + i \frac{\partial}{\partial u}\right) \psi_2 = 0, \\
\left(\frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y}\right) \psi_2 + \frac{\partial}{\partial z} \psi_1 - \left(\frac{\partial}{\partial l} - i \frac{\partial}{\partial u}\right) \psi_3 = 0, \\
\left(\frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y}\right) \psi_1 - \frac{\partial}{\partial z} \psi_2 - \left(\frac{\partial}{\partial l} - i \frac{\partial}{\partial u}\right) \psi_4 = 0,
\end{aligned}\right\} \tag{4, 1}$$

mit $l = ict$. Jede dieser Gleichungen hat abgekürzt geschrieben die Form:

$$\sum_{jk}\left(a_{jk}\frac{\partial}{\partial x_j}\psi_k\right) + i\frac{\partial \psi_i}{\partial u} = 0 \quad (x_j = x, y, z, l). \tag{4,2}$$

Wir setzen an

$$\psi_k = \varphi_k(x, y, z, l)\; f(x, y, z, l; u) \tag{4,3}$$

In (4, 2) eingesetzt und die Operation $\int f^* \ldots \mathrm{d}u$ ausgeübt:

$$\sum_{jk} a_{jk}\left[\frac{\partial \varphi_k}{\partial x_j} + \varphi_k \frac{\int f^* \frac{\partial}{\partial x_j} f\,\mathrm{d}u}{\int f^* f\,\mathrm{d}u}\right] + i\varphi_i \frac{\int f^* \frac{\partial}{\partial u} f\,\mathrm{d}u}{\int f^* f\,\mathrm{d}u} = 0. \tag{4,4}$$

Wir müssen also, wie der Vergleich mit (4, 2) zeigt, die Substitution ausführen:

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_i} \to \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_i} + \frac{\int f^*\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_i}\right) f\,\mathrm{d}u}{\int f^* f\,\mathrm{d}u}. \tag{4,5}$$

Der Vergleich mit der üblichen Substitution in den Vierervektoren

$$\mathfrak{p} \to \mathfrak{p} + \frac{e}{c}\mathfrak{A}$$

liefert unmittelbar

$$\frac{e}{c}A_i = \frac{\int f^*\left(\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_i}\right) f\,\mathrm{d}u}{\int f^* f\,\mathrm{d}u}, \tag{4,6}$$

oder aber unsere alten nichtrelativistischen Substitutionsgleichungen (2, 5) und (2, 7). Die Diracsche Theorie läßt sich also ebenfalls mit Hilfe einer derartigen Erweiterung der Dimensionenzahl zurückführen auf den kräftefreien Fall.

Es bleibt die Diskussion des letzten Gliedes in (4, 4). Setzen wir an

$$f(x, y, z, l; u) = e^{-iku}\, g(x, y, z, l; u) \tag{4,7}$$

so geht es über in

$$i\varphi_i\frac{\partial}{\partial u} = i\varphi_i\left(-ik + \frac{\int g^*\frac{\partial}{\partial u} g\,\mathrm{d}u}{\int g^* g\,\mathrm{d}u}\right). \tag{4,8}$$

Dem entspricht in den gewöhnlichen Diracschen Gleichungen das Glied

$$\frac{2\pi}{h}\mu c\,\varphi_i \quad \text{oder} \quad \frac{1}{\lambda}\varphi_i \tag{4,9}$$

(λ = Compton-Wellenlänge). Wir haben also folgende Möglichkeiten:

1. Fall: g sei eine gerade Funktion in u. Dann verschwindet in (4, 8) der zweite Term, und es wird

$$k = \frac{1}{\lambda},$$

d. h. das Teilchen besitzt in der u-Richtung den Impuls μc. Analog der Deutung der Ruhenergie im Rahmen der Schrödingerschen Theorie finden wir hier die Deutung des Ruhimpulses.

2. Fall: g sei keine gerade Funktion von u. Dann verschwindet das Integral in (4, 8) nicht mehr, und es treten Zusatzglieder zur Diracschen Theorie auf. Hier liegt vielleicht ein Ansatzpunkt zur Erweiterung der Theorie.

Im *kräftefreien* Falle erhalten wir Übereinstimmung mit den Diracschen Gleichungen offenbar für jede gerade Funktion g; im Gegensatz zur Schrödingerschen Theorie bleibt hier also das Verhalten in Richtung der vierten Komponente fast völlig unbestimmt. Wollen wir die ursprüngliche Auffassung der Zwangskraft aufrechterhalten, so müssen wir annehmen, daß $g(u)$ etwa die Gestalt einer Glockenkurve mit dem Maximum bei $u = 0$ hat; es besteht jedoch z. B. auch die Möglichkeit, $g = 1$ zu setzen, womit jeder Ort u gleichwahrscheinlich wird und unsere physikalisch beobachteten Vorgänge eine Art „Schatten" sind, den die wirklichen Vorgänge auf den R_3 unserer Anschauung werfen. An dieser Stelle hört natürlich einstweilen jede Physik auf.

Die Einführung des Gliedes $\frac{\partial \psi_i}{\partial u}$ an Stelle des Massengliedes ist noch in anderem Sinne wichtig: Es gelingt hiermit, die Diracschen Gleichungen wenigstens im kräftefreien Falle durch ein System zu ersetzen, in dem keine einzige Naturkonstante mehr vorkommt, das also restlose Eichinvarianz zeigt.

Einige optische Versuche über die Reflexion von Ultraschallwellen.

Von **E. Hiedemann** und **H. R. Asbach** in Köln.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Dezember 1933.)

Die Beugung des Lichtes an Ultraschallwellen wird benutzt, um das Ultraschallfeld in einer Flüssigkeit zu untersuchen. Es wird die Reflexion von Ultraschallwellen an konkaven und konvexen Zylinderspiegeln photographiert. In Gebieten, welche Ultraschallwellen in verschiedenen Richtungen durchsetzen, treten kompliziertere Beugungserscheinungen auf: die Abbildungen zeigen einmal die Wirkung eines Kreuzgitters, in den anderen ist eine Raumgitterwirkung zu erkennen.

Durch die von P. Debye und F. W. Sears[1]) sowie unabhängig davon und ungefähr gleichzeitig von R. Lucas und P. Biquard[2]) gemachte Entdeckung, daß sich eine von Ultraschallwellen hinreichend hoher Frequenz durchsetzte Flüssigkeit als optisches Gitter verwenden läßt, wurde die Möglichkeit gegeben, Untersuchungen im Ultraschallgebiet mittels optischer Methoden durchzuführen.

Die Gitterkonstante des Ultraschallwellengitters ist gleich der Wellenlänge des Ultraschalls in der betreffenden Flüssigkeit. Aus dem Abstand der Beugungsspektren läßt sich in bekannter Weise die Gitterkonstante und damit die Ultraschallwellenlänge ermitteln. Ist gleichzeitig die Frequenz bekannt, so läßt sich ohne weiteres die Schallgeschwindigkeit oder die Kompressibilität in dem von den Schallwellen durchsetzten Medium feststellen. Dies geschah bereits in den grundlegenden Arbeiten für eine Anzahl von Flüssigkeiten (P. Debye und F. W. Sears) und außerdem sogar noch für den erregenden Quarz selbst (R. Lucas und P. Biquard)[3]).

Die große Genauigkeit, welche bei optischen Methoden und auch bei elektrischen Frequenzmessungen erreichbar ist, gaben H. Falkenhagen[4]) Veranlassung, Kompressibilitätsmessungen von Elektrolyten anzuregen, die hier in Angriff genommen wurden und über deren Entwicklung zu einer Präzisionsmethode später noch ausführlich berichtet werden wird. Bei diesen wird in der üblichen Gitteranordnung unter Benutzung eines Spaltes gearbeitet und der Abstand der Beugungsspektren gemessen. Hierbei machte sich sofort die „Zieherscheinung" der Erregerquarze so stark bemerkbar, daß sie zu einer Demonstration der Zieherscheinungen verwendet werden

[1]) P. Debye u. F. W. Sears, Proc. Nat. Acad. Amer. **18**, 409, 1932. — [2]) R. Lucas u. P. Biquard, Journ. de phys. et le Rad. **3**, 464, 1932. — [3]) Solche Messungen wurden kürzlich auch von L. Bergmann, Phys. ZS. **34**, 761, 1933 mitgeteilt. — [4]) H. Falkenhagen, Elektrolyte. S. 122. Leipzig, S. Hirzel, 1932.

konnte[1]). R. Bär und Edgar Meyer[2]) haben vor einiger Zeit eine neue Anordnung angegeben, bei welcher an Stelle eines Spaltes eine Anzahl von Lochblenden verwendet wird. Damit haben sie eine Möglichkeit gezeigt, das Ultraschallfeld einer Flüssigkeit in einer einzigen Beobachtung oder Aufnahme zu überblicken. Die Methode beruht darauf, daß der Bildpunkt einer Lochblende zu einer Reihe von Beugungsspektren auseinandergezogen wird, wobei sehr wesentlich ist, daß die Beugungsbilder der Lochblende in einer Geraden liegen, die zusammenfällt mit der Richtung, in welcher sich der Schallstrahl ausbreitet. Da ferner die Zahl der auftretenden Beugungsbilder — oder bei Benutzung einer Lochblende und relativ kleiner Dispersion: die Breite des zu einem Strich ausgezogenen Beugungsbildes — mit der Intensität der Schallwellen zunimmt[3]) kann man mittels einer Anzahl passend angeordneter Lochblenden einen mehr oder weniger großen Teil eines Ultraschallfeldes in einer Flüssigkeit, sowohl in bezug auf die Richtung der Schallstrahlen, als auch auf die Konstanz oder Inkonstanz der Intensität untersuchen, was von den genannten Verfassern, z. B. für Schallwellen, in wenig und stark dämpfenden Flüssigkeiten geschah, wie auch zur Untersuchung der Reflexion an einer ebenen, zur Schallfortpflanzungsrichtung geneigten Platte. Die Bär-Meyersche Methode konnte in der Folge zur Untersuchung der Schalldurchlässigkeit von Trennwänden als Funktion der Trennwandstärke[4]), sowie zur optischen Untersuchung der Schwingungsform von Piezoquarzen[5]) benutzt werden.

Hier soll über eine Anwendung dieser Methode zur Untersuchung der Reflexion von Ultraschallwellen an gekrümmten Spiegeln berichtet werden. Fig. 1 zeigt eine Aufnahme des Ultraschallfeldes nach der Bär-Meyerschen Methode, wobei die von einem Piezoquarz ausgesandten Ultraschallstrahlen den oberen Teil eines konkaven Zylinderspiegels trafen. Die Vereinigung dieser Strahlen in der Brennlinie ist leicht zu erkennen. Da die Brennlinie des Zylinderspiegels der optischen Achse parallel ist, ist im Bilde nicht eine Brennlinie, sondern ein Brennpunkt zu beobachten. Die Brennweite des Spiegels kann durch eine solche Aufnahme leicht ermittelt werden. Sie stimmt innerhalb der möglichen Genauigkeit mit der aus dem Krümmungsradius des Spiegels berechneten überein. Der Brennpunkt (bzw. die Brennlinie) erscheint infolge der sehr großen Ultraschallintensität an dieser Stelle

---

[1]) E. Hiedemann u. H. R. Asbach, Phys. ZS. **34**, 494, 1933. — [2]) R. Bär u. Edgar Meyer, ebenda **34**, 393, 1933. — [3]) Vgl. etwa: P. Debye, ebenda **33**, 849, 1932. — [4]) E. Hiedemann u. H. R. Asbach, ebenda **34**, 734, 1933. — [5]) E. Hiedemann u. R. H. Asbach, ebenda, im Druck.

etwas verwaschen, da hier durch die Konzentration der Ultraschall-Energie erhebliche Strömungen innerhalb der Flüssigkeiten auftreten. Eine Untersuchung des durch das Ultraschallfeld erzeugten Strömungsfeldes der Flüssigkeit zeigte dementsprechend die Brennlinie als Quellgebiet für die Flüssigkeitsströmung. Die Untersuchung des Strömungsfeldes geschah

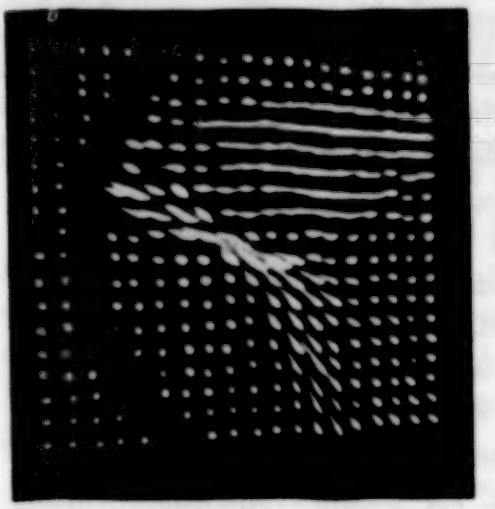


Fig. 1. Reflexion von Ultraschall an einem konkaven Zylinderspiegel.

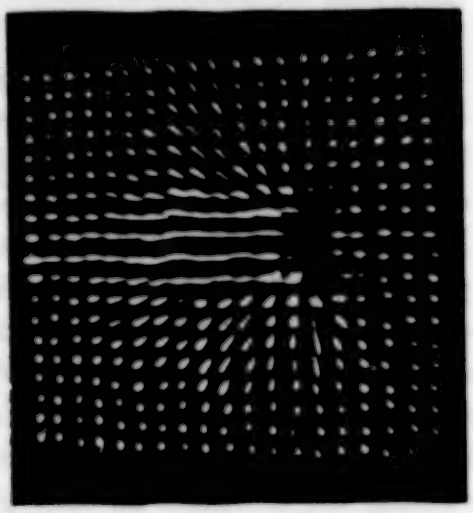


Fig. 2. Reflexion von Ultraschall an einem konvexen Zylinderspiegel.

mittels einer Schlierenmethode, über die demnächst bei Gelegenheit der Darlegung unserer Untersuchungen über die durch verschiedene Schallfelder erzeugten Strömungsfelder berichtet werden wird.

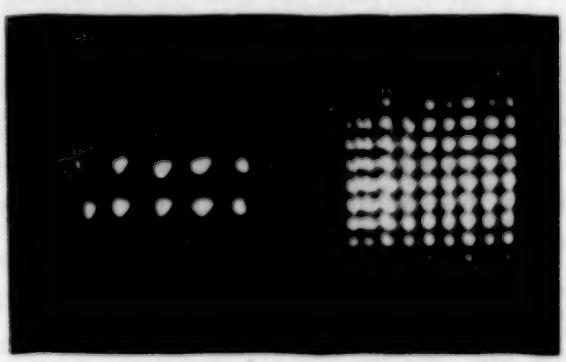


Fig. 3. Kreuzgitterwirkung bei einmaliger Reflexion von Ultraschall.

Die Fig. 2 ist eine Aufnahme des Ultraschallfeldes bei Anstrahlung eines konvexen Zylinderspiegels. Die Zerstreuung der parallel auffallenden Schallstrahlen an dem Konvexspiegel ist aus dem Bilde ohne weiteres ersichtlich.

Untersucht man insbesondere diejenigen Gebiete, in welchen durch einmalige oder mehrmalige Reflexion Schallstrahlen verschiedener Richtung vorhanden sind, so muß man solche Beugungsbilder erwarten, die bei anderen Gittern als Strichgitter auftreten. Bei Reflexion an einer um 45^0 gegen die

Schallfortpflanzungsrichtung geneigten Platte hat man Beugungserscheinungen an einem Kreuzgitter, wie dies schon R. Bär und Edgar Meyer am Beugungsbild einer einzigen Lochblende gezeigt haben. Die Fig. 3 ist ebenfalls in einem Gebiet aufgenommen, das von Ultraschallwellen in horizontaler Richtung und von reflektierten Schallwellen in einer dazu um 45^0 geneigten Richtung durchsetzt wurde. In der Abbildung sind links die Bildpunkte einer Anzahl von Lochblenden vor Einschalten des Ultraschallsenders zu sehen, rechts das Beugungsbild dieser Blenden nach Ein-

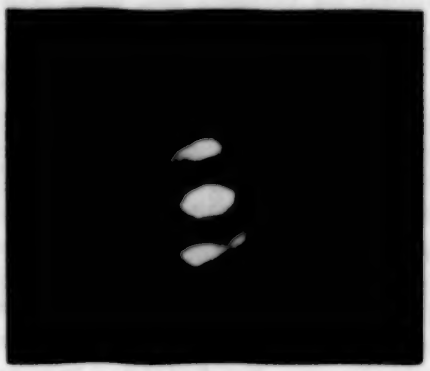


Fig. 5.

Fig. 4.

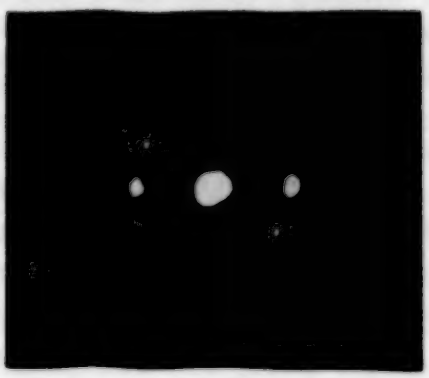


Fig. 6.

Fig. 4, 5 und 6. Beugungserscheinungen an Ultraschallwellen verschiedener Richtung.

schalten des Senders. Bei dieser Anordnung überdecken sich jeweils mehrere Beugungsbilder, wodurch eine besonders große Lichtstärke erreicht wird. Diese Anordnung ist daher für eine Demonstration besonders geeignet. Die Lochblenden waren nur ganz primitiv mittels einer Nähnadel in einen Pappkarton gestochen worden; daraus erklärt sich die in der starken Vergrößerung so deutlich sichtbare Unregelmäßigkeit der Lochblenden.

Sorgt man durch geeignet angeordnete Reflektionswände für vielfache Reflexionen, so kreuzen Schallstrahlen sehr verschiedener Richtungen das untersuchte Flüssigkeitsgebiet. Einige unter solchen Bedingungen aufgenommene Beugungsbilder zeigen die Fig. 4, 5, 6, die stark an Debye-

Scherrer-Diagramme erinnern und auf deren Erklärung noch näher einzugehen, wir uns vorbehalten. Auf den Aufnahmen 4 und 5 ist die Richtung der primären Schallstrahlen deutlich zu erkennen. In der letzten Aufnahme, Fig. 6, ist außerdem auch die bevorzugte Reflexionsrichtung erkennbar. Der Durchmesser der Beugungsringe entspricht, wie ja auch aus den Aufnahmen zu ersehen ist, dem Abstand der Beugungsbilder erster Ordnung voneinander.

Die in den ersten drei Aufnahmen wiedergegebenen Versuche sind zu Demonstrationen geeignet, da sie in hinreichender Lichtstärke bei der notwendigen Vergrößerung projiziert werden können. Bei den letzten drei Aufnahmen wird die für eine gute Demonstration der Feinheiten notwendige Vergrößerung so stark, daß es uns bisher noch nicht gelungen ist, auch diese Versuche unmittelbar einem größeren Kreise zu demonstrieren.

Die hier gezeigten Aufnahmen dürften ein weiteres Beispiel für die vielseitige Verwendbarkeit der Bär-Meyerschen Lochblendenmethode sein[1]). Wir werden demnächst neue Beispiele bringen, nämlich die Demonstration der Wirkung von Sammel- und Zerstreuungslinsen für Ultraschall, sowie eine ausführliche Mitteilung über unser neues optisches Ultraschallwellen-Total-Reflektometer, welches u. a. eine besonders bequeme Messung von Ultraschallgeschwindigkeiten fester und flüssiger Körper ermöglicht.

Wir möchten nicht verfehlen auch an dieser Stelle dem Leiter der Abteilung für Elektrolytforschung, Herrn Prof. Dr. H. Falkenhagen, für seine stete Bereitwilligkeit, unsere Untersuchungen zu fördern, unseren herzlichen Dank auszusprechen.

Der Johann-Hamspohn-Stiftung an der Universität Köln verdanken wir die zur Durchführung der Arbeit notwendigen Mittel.

Köln, Abteilung für Elektrolytforschung am Physikalischen Institut der Universität.

---

[1]) Während diese Methode den Verlauf der Wellennormalen zu beobachten gestattet, haben wir inzwischen zwei neue Methoden entwickelt, welche unmittelbar die Wellenfronten des Ultraschalls zu photographieren erlauben; einmal mit Hilfe stehender Wellen, das andere Mal mit Benutzung eines Hochfrequenzstroboskops. Die ersten Mitteilungen darüber werden in dieser Zeitschrift erfolgen und sind bereits im Druck.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Gitter als Hilfsmittel der photographischen Spektralphotometrie [1]).

Von **R. Landwehr** in Bonn.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Dezember 1933.)

Die zur Aufstellung der Schwärzungskurve erforderlichen Intensitätsmarken werden nach einem in der Astrophysik häufig angewandten Verfahren von den Beugungsbildern eines in den Strahlengang eingeschalteten Gitters geliefert. Die Herstellung verschiedener Gitter (Kopien) wird besprochen, ihre Beschaffenheit und Brauchbarkeit untersucht, wobei besonderer Wert auf die Untersuchung des Intensitätsverlaufes der von ihnen gelieferten Beugungserscheinungen gelegt wird. Dabei findet sich stellenweise eine Abhängigkeit von der Wellenlänge, sogar direkte Umkehrung des theoretischen Intensitätsverlaufes. Relativ unabhängig ist eine von der Glasplatte abgezogene Kontaktkopie eines Gitters, die bis 2500 Å verwendbar ist. Die beste Annäherung an die Theorie zeigt entgegen der Erwartung ein durchsichtiges Gelatinegitter. Eine zwischen dem Abstand der Beugungsbilder und der Brennweite des Kameraobjektivs des Spektrographen aufgestellte Beziehung erlaubt u. a. eine Bestimmung der Gitterkonstante. Die Anwendung in der photographischen Spektralphotometrie selbst wird an einem Beispiel (Absorptionsmessung) gezeigt.

1. Entwicklung und Prinzip der Methode. Hertzsprung war der erste, der seinerzeit bei sternphotometrischen Untersuchungen den Gebrauch von Beugungsgittern in die Astrophysik einführte[2]), wo sich ihre Anwendung vielfach bewährt hat. Sein Verfahren, zunächst nur zur Messung von Flächenhelligkeiten benutzt, besteht darin, daß er durch Einschalten eines Draht- oder Stabgitters vor dem Fernrohrobjektiv von jedem einzelnen Objekt auf einer Aufnahme mehrere in bestimmter Weise abgeschwächte Bilder — die Fraunhoferschen Beugungsbilder des Gitters — erzeugt und dann durch Intensitätsvergleich die Helligkeit der Sterne bestimmt. Um die zur Auswertung ungünstige Beschaffenheit und ein Überdecken der Beugungsbilder der verschiedenen Ordnungen zu vermeiden, macht er seine Aufnahmen extrafokal, d. h. er stellt die photographische Platte kurz vor oder hinter den Brennpunkt des Kameraobjektivs[3]). Die Intensität der einzelnen Stufen der Skale, eben der Beugungsbilder, und die des Zentralbildes im Verhältnis zu der des Bildes ohne Gitter berechnet er nach den in der Beugungstheorie bekannten Formeln.

---

[1]) Da aus technischen Gründen die Zahl der Abbildungen beschränkt werden muß, ist Verf. gerne bereit, weitere Aufnahmen Interessenten zur Verfügung zu stellen. — [2]) E. Hertzsprung, Bull. Astron. **25**, 5, 1908. — [3]) E. Hertzsprung, Astron. Nachr. **186**, 177, 1910.

Mit der wachsenden Bedeutung der eigentlichen Spektroskopie für die Astrophysik hat Hertzsprung dann auch hierauf seine Methode ausgedehnt[1]). Durch Anbringen eines Gitters vor dem Objektivprisma kreuzt er deren Dispersion und erreicht so, daß auf der photographischen Platte über und unter dem natürlich abgeschwächten zentralen Spektrum sich dieses in den Beugungsbildern verschiedener Ordnung in bestimmter Abstufung wiederholt. Für jede Linie erhält er dadurch eine Intensitätsskale, die ihm die zur Bestimmung der Intensität von unbekannten Linien oder solchen eines ebenfalls aufgenommenen Sternspektrums notwendige Schwärzungskurve liefert.

Der Versuch lag nun nahe, diese Methode auch zur Intensitätsmessung von Spektrallinien im Laboratorium heranzuziehen. Hier muß eine Arbeit erwähnt werden, die Merton schon im Jahre 1921 in dieser Richtung unternommen hat[2]), ohne allerdings die Arbeiten von Hertzsprung anzuführen, trotzdem er zum Schluß auf die Möglichkeit einer Anwendung in der Astrophysik hinweist. Merton benutzt statt eines Drahtgitters, dessen Zwischenräume sich schon bei geringer Neigung ändern, ein durch Einritzen auf berußter Quarzplatte hergestelltes grobes Gitter (10 Strich pro cm), das er zwischen Prisma und Kameralinse eines Hilgerschen Quarzspektrographen mit den Linien senkrecht zur brechenden Kante des Prismas einfügt. Er kreuzt also ebenso wie Hertzsprung die Dispersion des Prismas mit der des Gitters. Ein kontinuierliches Spektrum erhält er dann als eine Gruppe von nebeneinanderliegenden, an Intensität nach außen hin abnehmenden Linien, deren mittelste, stärkste, das Zentralbild, die folgenden die Beugungsbilder verschiedener Ordnung darstellen; eine Linie eines Linienspektrums wird entsprechend als abgestufte Punktreihe abgebildet. Merton gibt auch die Beugungsformeln an, zieht aber einer Berechnung die Eichung seines Gitters mit Hilfe eines Neutralkeiles vor.

Die vorliegende Arbeit enthält nun die Weiterführung der Versuche von Merton im Sinne des Hertzsprungschen Verfahrens der Astrophysik, indem sie die Möglichkeit ergibt, die Auflösung in die einzelnen Ordnungen der Beugungsbilder so weit zu steigern, daß jede für sich durchphotometriert werden kann. Sie stellt also den Versuch dar, unter Zugrundelegung des Prinzips von Hartmann[3]) durch Ermöglichung des gleichzeitigen Druckens verschiedener, in bekannter Weise abgestufter Intensitätsmarken [nach

---

[1]) Bericht von G. Müller, Vierteljahrschr. d. Astron. Ges. **53**, 214, 1918; E. Hertzsprung, Astron. Nachr. **207**, 75, 1918. — [2]) T. R. Merton, Proc. Roy. Soc. London (A) **99**, 78, 1921. — [3]) J. Hartmann, ZS. f. Instrkde. **19**, 97, 1899.

P. P. Koch[1])] eine spektralphotometrische Methode konstanter Belichtungszeit zu schaffen. Zur Erreichung dieses Zieles war es zunächst nötig, Gitter mit kleinerer Gitterkonstante, als sie Merton benutzte, herzustellen.

2. Herstellung der Gitter. Zu den Versuchen standen sieben Liniengitter (mit 10, 20, 25, 30, 40, 48 und 100 Linien pro cm) zur Verfügung[2]). Die Linien sind in Glas eingeritzt und schwarz ausgezogen. Da diese Originalgitter wegen ihrer Größe nicht verwandt werden konnten, und außerdem auch versucht werden sollte, für das nahe Ultraviolett brauchbare Gitter (u. a. auf Quarzglas) herzustellen, wurden von den Originalen auf zahlreiche verschiedene Weise Kopien angefertigt. Versuche, Gitter dadurch zu erhalten, daß man kleine Spiegelglasplatten auf chemischem Wege bzw. durch Kathodenzerstäubung mit einer dünnen Silberschicht versah, darauf dann nach dem Chromatverfahren (s. unten) eine Gelatinegitterkopie herstellte und nun in den Furchen das Silber abätzte, scheiterten.

Brauchbar waren aber auch schon einfache Gelatinegitterkopien. Ihre Herstellung geschah im Raum konstanter Temperatur (bei etwa 18° C) nach dem Chromatverfahren auf folgende Weise. Zum Gießen der Gelatineschicht[3]) wurde eine 6%ige heiß filtrierte Gelatinelösung verwandt, wobei erst gründlich ausgewaschene Gelatine der Höchster Farbwerke allen Anforderungen entsprach. Mit einer Meßpipette wurde dann hiervon eine entsprechende Menge (2,8 cm^3 auf 40 cm^2) auf die mit größter Sorgfalt gereinigte und getrocknete Glasplatte gebracht und verteilt. Das Nivellieren der Platten geschah durch Auflegen auf Quecksilber. Nach dem in etwa 15 Minuten eintretenden Erstarren der Schicht wurde die Platte senkrecht getrocknet, dabei gegebenenfalls der Vorgang künstlich beschleunigt. Darauf erfolgte bei abgeschwächtem rotem Licht das Sensibilisieren der Platten durch 2 Minuten langes Baden in einer 4%igen Kaliumbichromatlösung, der so viel Ammoniak zugesetzt war, daß die Farbe eben strohgelb wurde[4]). Nach abermaligem Trocknen, diesmal im verdunkelten Raum, wurde nun auf ihnen bei diffusem Licht eine Kontaktkopie von dem betreffenden Originalgitter hergestellt und diese in warmem Wasser bei 35 bis 40° C entwickelt. Da hierbei die unbelichtete, hinter den Gitterstäben des Originals löslich gebliebene Gelatine fortgewaschen wird, haben die so erhaltenen Gitter reliefartige Struktur.

---

[1]) P. P. Koch, Ann. d. Phys. (4) **30**, 841, 1909. — [2]) Von der Rasterfabrik Herbst & Illig, Frankfurt a. M. — [3]) H. Mayer, ZS. f. wiss. Photogr. **8**, 1, 1909; G. Potapenko, ebenda **18**, 238, 1919; Ch. D. Hodgman, Phys. Rev. **17**, 246, 1921; R. Feulgen, ZS. f. wiss. Photogr. **22**, 98, 1923. — [4]) R. Feulgen, a. a. O.

Außer diesen Kopien wurden noch, wenigstens für den Gebrauch im Sichtbaren, Kontaktkopien auf Agfa-Normal- und Agfa-Contrast-Platten hergestellt. Um nun noch diese Gitter auch weiter im Ultravioletten brauchbar zu machen, wurde nach einem von Fabry und Buisson[1]) angegebenen und von Dorgelo[2]) näher beschriebenen Verfahren die Schicht von der Glasplatte abgelöst. Nach dem Baden der Gitterkopie in einer Lösung von 100 cm³ Wasser, 4 g Fluornatrium unter Zufügung von 50 cm³ Formalin zur Härtung der Gelatinehaut konnte diese vorsichtig mit der Pinzette abgezogen und auf einem unter die Schicht geschobenen Blechrahmen aufgespannt werden.

3. Untersuchung der Gitter. Um sich über die Beschaffenheit der Gitter und ihrer Kopien zu orientieren, wurden als erstes von den sieben Originalgittern auf einer optischen Bank vergrößerte Photographien hergestellt. Natürlich konnte nur ein Ausschnitt, der mittelste Teil, vergrößert werden. Es ergab sich eine außerordentlich große Genauigkeit der Gitter. Besonders die Exaktheit der Linienkanten trat auf kürzer belichteten Vergrößerungen gut hervor. Da die Strichanzahl pro cm bekannt war, konnte für jede Aufnahme das Maß der Vergrößerung bestimmt werden. Es betrug durchschnittlich 1 : 15. Dies wurde nun umgekehrt dazu benutzt, um die auf den Vergrößerungen ausgemessene Breite der Linien und Zwischenräume (d und s, Mittel von mehreren Messungen) für das betreffende Gitter umzurechnen. So war für das 10 Strich-Gitter $s = 0{,}465$, $d = 0{,}535$ mm (Gitterkonstante $g = s + d = 1{,}0$ mm) und für das 100 Strich-Gitter, dessen Kopien später allein gebraucht wurden, war $s = 0{,}0452$ und $d = 0{,}0548$ mm ($g = 0{,}1$ mm).

Zur weiteren Untersuchung im durchfallenden Licht wurden die Originalgitter unter Berücksichtigung besonderer Vorsichtsmaßregeln in dem Mikrophotometer von Koch-Goos mit einem Übersetzungsverhältnis von 1 : 7,78 an verschiedenen Querschnitten durchphotometriert. Auch hier zeigte sich wieder die große Gleichmäßigkeit und Exaktheit der Gitter; nur findet man bei manchen nach dem Rande zu eine geringe Abnahme der Dichte.

Bei den Kopien, und zwar nur solchen des 100 Strich-Gitters, die auch später angewandt wurden, beschränkten sich die Versuche auf die Herstellung von Mikrophotographien. Es diente dazu eine einfache Anordnung, die im wesentlichen aus der Verbindung eines Mikroskopes von Busch-Rathenow mit einer Agfa-Isolar-Kamera (1 : 4,5, Doppelanastigmat, doppelter Auszug) bestand. Die Vergrößerung war 1 : 145. Fig. 1

[1]) H. Buisson u. Ch. Fabry, Rev. d'Opt. **3**, 1, 1924. — [2]) H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **31**, 827, 1925.

zeigt die Mikrophotographie von dem besten Gelatinegitter, das allerdings noch auf Glas hergestellt wurde[1]).

Bei allen anderen Gelatinegittern, auch bei denen auf Quarzglas, war die Gitterstruktur entschieden schlechter, was auch aus den weiter unten

Fig. 1. Mikrophotographie einer 100 Strich-Gitter-Gelatinekopie. Vergrößerung 145 mal.

diskutierten Beugungsaufnahmen hervorgeht. Überhaupt muß in bezug auf die Gelatinegitter gesagt werden, daß es nicht möglich war, die besten Versuchsbedingungen sicher zu reproduzieren, so daß also das Gelingen einer einwandfreien Herstellung weitgehend dem Zufall unterworfen war. Eine Betrachtung der Mikrophotographien von zwei Kopien auf Agfa-Normal- und Agfa-Contrast-Platte läßt sofort erkennen, daß bei der letzten entsprechend des feinkörnigeren Charakters der Contrast-Platte der Gegensatz zwischen den Linien und Zwischenräumen schärfer hervortritt als bei der Kopie auf der grobkörnigeren Normalplatte.

[1]) Der Flecken in der Mitte der Aufnahme rührt von einem Kratzer auf dem Okular her.

4. Versuchsanordnung. Zu den spektralphotometrischen Versuchen, die mit diesen Gittern angestellt wurden, diente ein großer Hilgerscher Quarzspektrograph (*E* 2). Als Lichtquelle wurde in erster Linie eine Quecksilberquarzlampe (System Hanau) benutzt, die aus dem Grunde bevorzugt wurde, weil das Quecksilberspektrum wegen seiner Linienarmut diese besonders gut auszumessen gestattet. Später wurde auch, besonders zu Probeaufnahmen ein einfacher Eisenbogen benutzt, dessen linienreiches Spektrum eine bessere Übersicht über die Intensitätsverteilung in den Beugungsbildern liefert. Zwischen Prisma und Kameralinse wurde nun nach dem Vorgang von Merton die betreffende Gitterkopie mit den Linien senkrecht zur brechenden Kante des Prismas eingefügt. Dies war möglich, da in dem Spektrographen an dieser Stelle eine herausnehmbare Blende vorhanden war. Auf diese Weise erhält man auf der photographischen Platte über und unter einem allerdings abgeschwächten Zentralbild statt der einen Linie mehrere mit abnehmender Intensität, die Beugungsbilder. Bei dem 10 Strich-Gitter, also einem solchen mit derselben Strichzahl wie das von Merton benutzte, mußte der Spalt fast punktförmig gemacht werden, um noch getrennte Bilder zu erhalten, wodurch dann das Liniensystem zu einer Punktreihe zusammenschrumpft. Bei Verwendung des 40 Strich-Gitters war schon eine größere Trennung erreicht. Aber erst ein 100 Strich-Gitter ermöglichte eine vollkommene Auflösung in eine Folge von einzelnen Linien. Dabei mußte die Höhe des Spektrographenspaltes so klein gehalten werden, daß in dem ganzen untersuchten Spektralbereich die übereinanderliegenden Linien noch eben getrennt wurden.

Mit dem Gitter mußte dann natürlich wieder eine Blende eingeschaltet werden. Dabei zeigte eine Folge von Aufnahmen mit ständig verkleinerter Blende, daß die ellipsenförmige mit dem Gitter zusammen eingeschaltete Blende bis auf eine Ellipse mit einer großen Achse von etwa 6 mm verkleinert werden mußte, um die Linien auf der Aufnahme scharf zu erhalten[1]). Allerdings wurde dadurch die Helligkeit der Anordnung abgeschwächt, die Belichtungszeiten wurden also heraufgesetzt. Dagegen ist es aber auch nicht nötig, diffuses Licht zu benutzen, wie bei den meisten Abschwächungsmethoden, da der Mechanismus zur Abschwächung — das Gitter — sich im Gegensatz zu diesen erst hinter dem Prisma befindet. Die Belichtungszeiten bewegten sich durchschnittlich zwischen 2 und 10 Minuten. Damit die Dispersion des Gitters auf der des Prismas senkrecht stand, wurde vor der Aufnahme das Gitter mit Hilfe einer Lupe so eingestellt, daß die Linien

[1]) Dies erklärt sich aus der einfachen Konstruktion des Spektrographen in bekannter Weise.

senkrecht übereinander lagen. Unter Umständen mußte eine Justierungsaufnahme gemacht werden.

5. Untersuchung der Beugungsbilder. Nach der Methode ist es für jede Linie des aufgenommenen Spektrums möglich, die Beugungsbilder als einzelne durchphotometrierbare Linien zu erhalten. Deshalb wurde die Anordnung benutzt, um den Charakter der mit den Gittern erhaltenen Beugungserscheinungen, insbesondere ihre Intensität zu untersuchen. Entsprechend der oben erwähnten Verschiedenheit der Gitterkopien auf Contrast- und Normalplatten unterscheidet sich auch der Intensitätsverlauf der Beugungsbilder auf den mit ihnen hergestellten Aufnahmen. Während bei Benutzung der ersten die Abnahme der Intensität langsam erfolgt, und viele Beugungsbilder sichtbar sind, ist bei Verwendung der Contrastplattenkopie der Intensitätsabfall steiler und entspricht mehr der Theorie (s. unten), wie das auch für ein Gitter zu erwarten war, das dem Idealfall — abwechselnd durchlässige und undurchlässige Streifen — am nächsten kommt. Deutlicher wird dies noch an Photometerkurven, die mit dem Mikrophotometer (an der Stelle $\lambda = 4358$ Å) hergestellt wurden, und an den danach ermittelten Werten für die Intensitätsverteilung (s. Tabelle 1 und Fig. 3). Auf der einen mit Contrastplattenkopie gemachten Aufnahme zeigt sich bei der Doppellinie 3131/25 Å (des Hg-Spektrums) — die Aufnahmen mit Kopien auf photographischen Platten reichen höchstens bis 3000 Å — eine Umkehrung der Intensität in der Weise, daß das Zentralbild schwächer ist als die erste Ordnung gegenüber einer normalen Intensitätsverteilung bei weiter zunehmenden Wellenlängen. Ein Grund für diese Abhängigkeit von der Wellenlänge konnte noch nicht gefunden werden. Dieselbe Erscheinung findet sich bei fast allen Gelatinegittern. Da bei diesen die Linien reliefartigen Querschnitt haben, ist sie hier möglicherweise auf den Einfluß der Furchenform zurückzuführen.

Wie schon betont, ist die Herstellung geeigneter Gelatinegitter ziemlich schwierig. So erhielt man bei einer Aufnahme mit einem weniger gut geratenen Gitter nur die erste Ordnung. Bei Benutzung der besten vorhandenen Gelatinekopie (allerdings auf Glas, Durchlässigkeit bis etwa 3100 Å, s. Fig. 1) entspricht die Intensitätsverteilung mehr als bei allen anderen den theoretischen Werten (s. unten), wovon auch die Photometerkurve der Linienreihe an der Stelle $\lambda = 4358$ Å der Aufnahme mit Hg-Spektrum ungefähr ein Bild gibt (Fig. 2), trotzdem, um die Intensitäten der schwächeren Beugungsbilder zu erhalten, das Zentralbild und die erste Ordnung stark überschwärzt werden mußten. Zur Bestimmung der Intensitätsverhältnisse bis zur zweiten Ordnung wurde die Aufnahme noch an einer anderen Stelle ($\lambda = 4047$ Å) durchphotometriert.

Bei der Benutzung eines anderen Gelatinegitters, zu dessen Herstellung die ausfixierte Gelatineschicht der photographischen Platte diente, zeigte sich wieder die Erscheinung der Intensitätsumkehr. Besonders deutlich trat diese Umkehrung auch noch auf Aufnahmen hervor, die mit einem Gelatinegitter auf Quarzglas (durchlässig bis 2500 Å) gemacht wurden. Man sieht deutlich, wie die Intensität des Zentralbildes die der ersten Ordnung im Violetten noch übersteigt, dann weiter nach dem ultravioletten Bereich hin schwächer ist als diese, um endlich etwa bei 2500 Å wieder so zuzunehmen, daß nur nur noch das Mittelbild sichtbar ist.

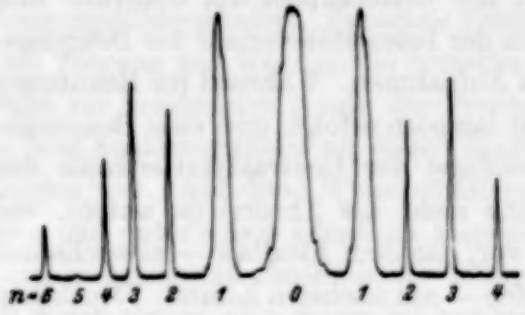


Fig. 2.
Photometerkurve der Linienreihe $\lambda = 4358$ Å des Hg-Spektrums von einer Aufnahme mit Gelatinegitterkopie.

Keine Umkehrung findet man bei Aufnahmen, die mit einer abgezogenen photographischen Gitterkopie gemacht wurden; wenigstens erfolgt die Intensitätsabnahme, wie auch Messungen an drei verschiedenen Stellen (bei $\lambda = 4078$, 3341 und 2803 Å) bestätigten, ziemlich gleichmäßig. Merkwürdig ist, daß bei einer Aufnahme, die mit der Kopie *vor* dem Abziehen von der Glasplatte gemacht wurde, eine Umkehrung zu bemerken war[1]). Die Abziehgitter sind bis etwa 2400 Å durchlässig. In der Gegend von 3100 Å findet sich deutlich der Einfluß einer selektiven Durchlässigkeit [s. Buisson und Fabry[2])].

6. Heranziehung der Theorie. Die Berechnung der Intensität der einzelnen Ordnungen der Fraunhoferschen Beugungsbilder im Verhältnis zu der des Zentralbildes erfolgt nach der schon von Lord Rayleigh[3]) angegebenen und auch von Hertzsprung[4]) und Merton[5]) angeführten Formel:

$$\frac{H_n}{H_0} = \left(\frac{s+d}{s\,n\,\pi}\right)^2 \sin^2 \frac{s\,n\,\pi}{s+d}.$$

Darin ist: H_n die Intensität des Beugungsbildes n-ter Ordnung, H_0 die des Zentralbildes, s die Breite der Zwischenräume und d die der Gitterstäbe bzw. -linien. Im vorliegenden Fall, bei den allein benutzten 100 Strich-Gitterkopien, ist $s = 0{,}0548$ und $d = 0{,}0452$ mm. Die damit berechneten

[1]) U. U. ist dies auf das Vorhandensein von Kristallen zurückzuführen, die sich bei Betrachtung unter dem Mikroskop zeigten und jedenfalls von dem Abziehvorgang zurückgeblieben sind. — [2]) H. Buisson u. Ch. Fabry, a. a. O. — [3]) Lord Rayleigh, Phil. Mag. **47**, 81 u. 193, 1874. — [4]) E. Hertzsprung, a. a. O. — [5]) T. R. Merton, a. a. O.

Intensitäten stehen in der ersten Zeile der Tabelle 1. Wäre Linien- genau gleich Zwischenraumbreite, so würden die Beugungsbilder gerader Ordnung ($n = 2, 4, 6 \ldots$) fortfallen, während die anderen die größte Intensität hätten. Hier sind sie nur verhältnismäßig schwächer als diejenigen ungerader Ordnung [s. Lord Rayleigh[1])]. Die Tabelle gibt eine Gegenüberstellung der theoretischen mit einigen experimentell gefundenen Werten, die sich beim Durchphotometrieren der mit den verschiedenen Gittern gemachten Spektralaufnahmen ergeben haben[2]).

Tabelle 1.

n	0	1	2	3	4	5	6
Theoretisch	100	32,98	0,77	3,03	0,68	0,72	0,58
Gelatinegitter	100	15,38	1,01	1,32	0,63	0,05	0,34
Normalplattengitter . . .	100	96,50	84,60	57,15	34,00	20,90	—
Contrastplattengitter I . .	100	80,45	36,25	6,50	(1,30)	—	—
Contrastplattengitter II .	100	51,90	8,75	(1,60)	—	—	—
Abziehgitter	100	72,25	24,29	8,90	2,20	—	—

Alle Werte erhielt man aus Messungen an der Stelle $\lambda = 4358$ Å mit Ausnahme der für das Abziehgitter angegebenen, die das gemittelte Resultat von Messungen an drei verschiedenen Stellen ($\lambda = 4078$, 3341 und 2803 Å) bilden. Die beiden für Contrastplattengitter angeführten Reihen gelten für verschiedene Belichtungszeiten der Aufnahmen (6 und 1,5 Minuten). In der anschaulicheren graphischen Darstellung (Fig. 3) sind wieder für die einzelnen Ordnungen die Intensitäten im Verhältnis zum Zentralbild eingetragen, und zwar auf der rechten Seite die einfache Intensität, auf der linken die Quadratwurzel daraus, um den Verlauf besonders für die niedrigeren Ordnungen deutlicher hervortreten zu lassen.

Die Intensitätsverteilung, die den theoretischen Werten verhältnismäßig am nächsten kommt, ist also mit einem vollkommen durchsichtigen Gitter erhalten, während die Kurven für die anderen Gitter ziemlich viel von ihnen abweichen, trotzdem sie doch dem Idealfall — undurchsichtige Stäbe und durchsichtige Zwischenräume — mehr entsprechen.

Die Tatsache, daß die Spektren natürlich nach der Seite der kürzeren Wellenlängen zusammenrücken, legt das Vorhandensein einer bestimmten

[1]) Lord Rayleigh, a. a. O. — [2]) Es erschien hier, wo es in erster Linie mehr auf den allgemeinen Verlauf der Intensität als auf genaue Intensitätswerte im einzelnen ankommt, ausreichend, die Werte direkt aus den Ausschlägen auf den Photometeraufnahmen umzurechnen, wobei natürlich auf richtige Wahl der Belichtungszeit geachtet werden mußte.

Beziehung nahe zwischen dem Abstand x (etwa des ersten Beugungsbildes vom Mittelbild oder zweier aufeinanderfolgender Seitenbilder) und der wegen der Achromasie der Linse ebenfalls von der Wellenlänge abhängenden Brennweite f der Kameraobjektivlinse des Spektrographen. Man gelangt zu ihr folgendermaßen. Die Bedingung für das Auftreten eines Beugungsmaximums bei senkrechter Inzidenz ist

$$\sin \varphi = \frac{n \lambda}{g}.$$

Darin ist n die Ordnung, λ die Wellenlänge, g die Gitterkonstante ($= s + d$) und φ der Beugungswinkel. Aus der Anordnung des Gitters

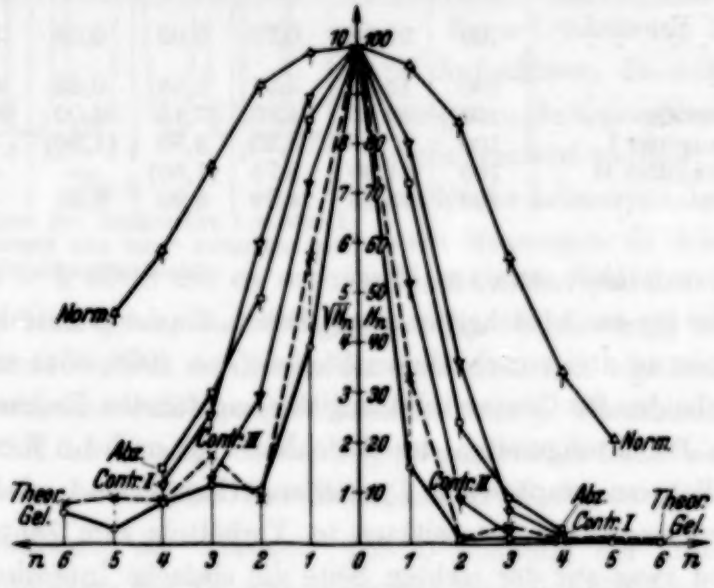


Fig. 3. Theoretischer und für die verschiedenen Gitter experimentell erhaltener Intensitätsverlauf der Beugungsbilder. Rechts H_n, links $\sqrt{H_n}$ (nach Tabelle 1).

innerhalb des ganzen Systems ergibt sich ferner bei Beschränkung auf die Linsenmitte und bei nicht zu großem Beugungswinkel[1]) der sin desselben angenähert auch als Quotient aus dem Abstand x und der Entfernung b der Aufnahmeebene von der Kameraobjektivlinse, also ihrer für die betreffende Wellenlänge geltenden Brennweite. Es zeigt sich nun, daß das aus dem Gleichsetzen der beiden Formeln ermittelte b nicht mit der wirklichen Brennweite f der Linse übereinstimmt, sondern sich davon um einen bestimmten Faktor unterscheidet. Es ist

$$f = \frac{b}{\varkappa},$$

[1]) Für die 4. Ordnung und $\lambda = 4358$ Å ist φ ziemlich genau $= 1^0$.

worin $\varkappa$ etwas größer als 1 ist und offenbar unabhängig von der Wellenlänge. Es ist jedenfalls als Apparatkonstante anzusehen. Damit ergibt sich nun die Beziehung

$$f = \frac{1}{\varkappa}\left(\frac{g\,x}{n\,\lambda}\right).$$

Mit Hilfe dieser Gleichung läßt sich zunächst $\varkappa$ bestimmen. Die Gitterkonstante g kann (mit einer Ausnahme beim Abziehgitter s. unten) als bekannt (= 0,1 mm) vorausgesetzt werden. Die Abstände x werden auf der Aufnahme (von Linienmitte zu Linienmitte) ausgemessen. Setzt man noch für n und λ die entsprechenden Werte ein, so kann man die Klammer (= b) berechnen. Die Brennweite f läßt sich ebenfalls für die jeweilige Wellenlänge am Spektrographen mit einem Maßstab ausmessen. $\varkappa$ ergibt sich nun als Mittel aus den einzelnen mit der Formel für die verschiedenen Wellenlängen berechneten Werten. In der weiter unten folgenden Tabelle 2 sind die Zahlen einer solchen Messung und Berechnung (nach einer Aufnahme unter Benutzung des besten Gelatinegitters) angegeben. Zum Vergleich sind auch noch die mit dem Mittelwert 1,11 von $\varkappa$ aus b berechneten Größen f' der Brennweite hinzugefügt.

Tabelle 2 [1]).

λ	4358	3663	3341	3131	2967	2655
x (Gelatinegitter) .	2,55	2,07	1,85	1,70	—	—
b	585	565	554	543	—	—
f (gemessen) . . .	524	509	498	489	481	461
$\varkappa$	1,116	1,110	1,112	1,110	—	—
f' (berechnet) . .	527	509	499	489	—	—
x (Abziehgitter) .	2,40	1,95	1,75	1,60	1,50	1,28
g (Abziehgitter) .	0,1062	0,1062	0,1057	0,1062	—	—
f' (berechnet) . .	526	508	500	488	483	460

Abgesehen davon, daß man umgekehrt mit der angegebenen Formel angenähert die Wellenlänge feststellen kann, läßt sie sich — wenn einmal $\varkappa$ bekannt ist — auch zur Bestimmung der Gitterkonstante anwenden. Von dieser Möglichkeit konnte in bezug auf die abgezogene Gitterkopie Gebrauch gemacht werden. Bei der Ausmessung der Abstände auf der Platte zeigte sich nämlich, daß diese kleiner als die der anderen Aufnahmen waren, die Gitterkonstante also größer geworden sein mußte. Da dieselbe Kopie vor dem Abziehen die normalen Abstände lieferte, muß die Vergrößerung der Gitterkonstante eine Folge des Abziehvorganges sein. Aus den oben

[1]) Alle Größen außer λ und $\varkappa$ sind in Millimeter angegeben.

angeführten Formeln geht hervor, daß sich die Abstände umgekehrt wie die zugehörigen Gitterkonstanten verhalten müssen. Ein Vergleich der Abstände ergibt eine neue Gitterkonstante von 0,106 mm gegenüber der ursprünglichen von 0,100 mm, was auch die Ausmessung auf einem Komparator bestätigte. In der Tabelle sind dann noch darunter die für diese Konstante berechneten Werte von f' angegeben. Auch hier haben wir wieder verhältnismäßig gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten.

7. *Anwendung der Methode.* Eine erste Anwendung fand die angegebene Methode zur Bestimmung der Durchlässigkeit von Jenaer Gläsern, also zu Absorptionsmessungen. Benutzt wurde das für derartige Messungen meistens gebrauchte Verfahren mit Elimination des Reflexionsverlustes, nach dem auch sämtliche photographisch-spektralphotometrischen Durchmessungen der Gläser im Bonner Institut ausgeführt wurden. Einen systematischen Überblick darüber gibt eine Arbeit von Baumeister[1]). Stehen zur Messung zwei verschieden dicke Schichten des absorbierenden Mediums (von der Dicke d_1 und d_2) zur Verfügung, so gilt für die Bunsensche Absorptionskonstante, die vielfach als Maß für die Durchlässigkeit angeführt wird,

$$k = \frac{\log \frac{I_1}{I_2}}{d_2 - d_1}.$$

Darin ist I_1 die Intensität des aus der dünneren Schicht austretenden, also die des ohne Reflexionsverlust in die Differenzschicht (Dicke: $d_2 - d_1$) eintretenden Lichtstrahles, I_2 die Intensität des aus der dickeren Schicht austretenden Strahles. Das umgekehrte Verhältnis I_2/I_1 ist demnach die Durchlässigkeit der Differenzschicht. Setzt man I_1 zu 100 an, und ist a der hierauf bezogene Wert von I_2, also die prozentuale Durchlässigkeit, so wird

$$k = \frac{\log \frac{100}{a}}{d_2 - d_1}.$$

Um dann noch die Durchlässigkeit für eine bestimmte Schichtdicke, etwa $d = 0{,}1$ cm, auf die sie meistens bezogen wird, angeben zu können, löst man die Formel nach a auf, wobei man $d_2 - d_1 = d = 0{,}1$ setzt, und erhält

$$a = 10^{2 - 0{,}1\,k}.$$

Nach der Gittermethode wurde nun die prozentuale Durchlässigkeit a und damit die Absorption für ein Glasfilter, von dem zwei verschieden

[1]) K. H. Baumeister, Diss. Bonn 1931.

dicke Proben vorhanden waren, unter Benutzung des linienarmen Quecksilberspektrums bestimmt. Als Intensitätsmarken dienten also die Beugungsbilder der einzelnen Linien, deren Intensität im Verhältnis zu der des Mittelbildes durch Vergleich mit der abschwächenden Wirkung eingeschalteter Drahtnetze zunächst festgestellt wurde. Verwendung fanden dazu vier verschiedene, geschwärzte Messingdrahtnetze bzw. Tüllraster mit zunehmender Absorption, die bis dahin zur Herstellung von Intensitätsmarken gebraucht worden waren. Ihre Absorption wurde im Sichtbaren[1]) mit dem Spektralphotometer von König-Martens zu 6,2, 15,4, 38,1 und 79,8% bestimmt. Die Eichung erfolgte nun so, daß eine Aufnahme mit Gitter unter Innehaltung einer möglichst richtigen Belichtungszeit zunächst ohne Raster, dann die nächsten Aufnahmen mit den nacheinander eingeschalteten Rastern auf derselben Platte mit derselben Belichtungszeit gemacht wurden. Die Ausschläge für die Zentralbilder auf der Photometeraufnahme legten dann die Schwärzungskurve fest, aus der die Intensitäten der ersten und zweiten Ordnung im Verhältnis zu der des Zentralbildes bestimmt werden konnten (100 : 58,3 : 10).

Zur Absorptionsmessung der Gläser brauchten nun nur zwei Aufnahmen mit gleicher Belichtungszeit gemacht zu werden, eine mit der dünneren und eine mit der dickeren Probe. Nach den Werten für die Intensität der Beugungsbilder auf der ersten Aufnahme wurde die Schwärzungskurve aufgestellt, und mit ihrer Hilfe dann a aus dem Zentralbild der zweiten Aufnahme bestimmt. Es wurde dies bisher nur für ein Filter, nämlich das Blauglas BG_3 und für die Wellenlänge 4358 Å ausgeführt. Nach der Umrechnung für die Normaldicke $d = 0{,}1$ cm ergab sich für die Durchlässigkeit 65,3%, bei Schott[2]) 66%, und für die Absorptionskonstante k 1,85 gegenüber 1,80 bei Schott[3]).

Die Arbeit ist zum größten Teil schon in den Jahren 1930/31 entstanden, sie mußte dann länger unterbrochen werden.

[1]) Bei $\lambda = 5790$, 5750, 5461, 5265, 4790 und 4358 Å. — [2]) Katalog der Firma Schott & Gen. — [3]) Weitere Absorptionsmessungen wurden leider durch eine längere Krankheit des Verf. verhindert.

Über die Kernmomente des Xenons.

Von **Hans Kopfermann** in Berlin-Charlottenburg und **Eva Rindal** in Kopenhagen.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Dezember 1933.)

Das in einem Geissler-Rohr erzeugte Xenonspektrum haben wir im Spektralgebiet zwischen 8500 und 4500 Å auf Hyperfeinstruktur untersucht. Wir konnten einen Teil der Strukturen analysieren und daraus die Kernmomente der beiden ungeraden Xenonisotopen bestimmen. X 129 besitzt ein mechanisches Moment vom Wert $I = {}^1/_2$. Die gefundene verkehrte Termordnung bei den s-Termen läßt auf ein negatives magnetisches Moment des X 129-Kerns schließen. X 131 hat ein mechanisches Moment $I = {}^3/_2$ und positives magnetisches Moment. Das Verhältnis der magnetischen Momente beider Isotopen beträgt: $\frac{\mu_{129}}{\mu_{131}} = 1{,}1$. Die geraden X-Isotope spalten nicht auf und zeigen keine Isotopieverschiebung, weder gegeneinander noch gegen die Termschwerpunkte der ungeraden Isotopen.

1. Nach den massenspektroskopischen Untersuchungen von Aston[1]) ist das Xenon mit sieben geradzahligen und zwei ungeradzahligen Isotopen eines der isotopenreichsten Elemente. Trotzdem erschien es von vornherein aussichtsvoll, die Hyperfeinstruktur dieses Elements zu untersuchen, und zwar aus folgenden Gründen: Wie die Hyperfeinstrukturanalysen von Kr, Rb, Cd und Sn gezeigt haben, besitzen die Terme der Elemente in der Mitte des periodischen Systems bis auf seltene Ausnahmefälle keine Isotopieverschiebung, so daß man auch beim Xenon damit rechnen konnte, daß die geradzahligen Isotopen, an denen man ja bekanntlich keine magnetische Aufspaltung beobachtet, alle in eine einzige Komponente zusammenfallen würden. Nach Ausweis der Tabelle 1 beträgt das Mischungsverhältnis von X 129 zu X 131 zur Summe der geraden Isotopen 100 : 76 : 192. Die Komponenten der ungeraden Isotopen sollten also nicht wesentlich schwächer

Tabelle 1.

Xenonisotopenverhältnis.

124	126	128	129	130	131	132	134	136
0,28	0,28	08,5	100	15,4	76,2	97,5	38,0	32,4

sein als die Komponente der geraden Isotopen, was für die Analyse der Strukturen besonders günstig ist. Da außerdem die Hauptlinien des Xenons im nahen Ultrarot liegen, wo das Auflösungsvermögen des Fabry-Perot

[1]) F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. London (A) **126**, 521, 1930.

extrem groß ist, so waren alle Voraussetzungen vorhanden, die Analyse der Hyperfeinstrukturen dieses Elementes trotz der beobachteten kleinen Komponentenabstände[1]) durchführen zu können.

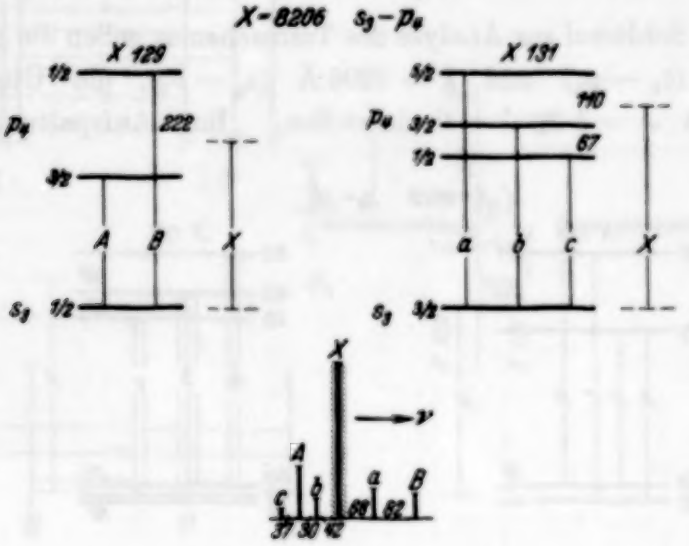


Fig. 1a.

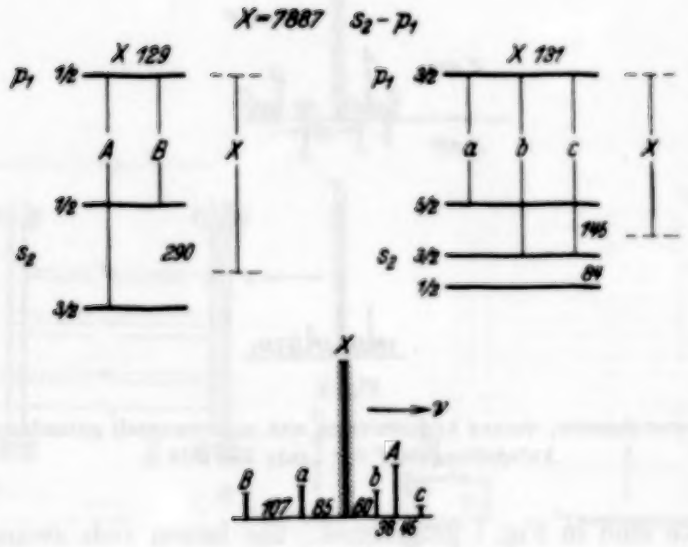


Fig. 1b.
Termschema und Aufspaltungsbild
für die beiden Linien $\lambda = 8206$ Å und $\lambda = 7887$ Å.

Wir haben das Xenonspektrum in einem Geissler-Rohr, das mit einem Helium-Xenon-Gemisch von einigen Millimetern Druck gefüllt war, mit

[1]) C. J. Humphreys hat an einigen starken Xenonlinien eine Hyperfeinstruktur mit engen Komponentenabständen beobachtet. Bur. Stand. Journ. Res. 7, 453, 1931.

Hilfe eines Fabry-Perot auf seine Hyperfeinstruktur untersucht, und es ist uns gelungen, einen Teil des Hyperfeinstrukturtermschemas zu analysieren und daraus die mechanischen Momente der beiden ungeraden Xenonisotopen nebst dem Verhältnis ihrer magnetischen Momente festzulegen[1]).

2. Den Schlüssel zur Analyse des Termschemas geben die beiden Linien $\lambda = 7887$ Å $(s_2 - p_1)$ und $\lambda = 8206$ Å $(s_3 - p_4)$, die Übergänge von Termen mit $J = 1 \rightleftarrows J = 0$ darstellen. Ihre Aufspaltungsbilder und

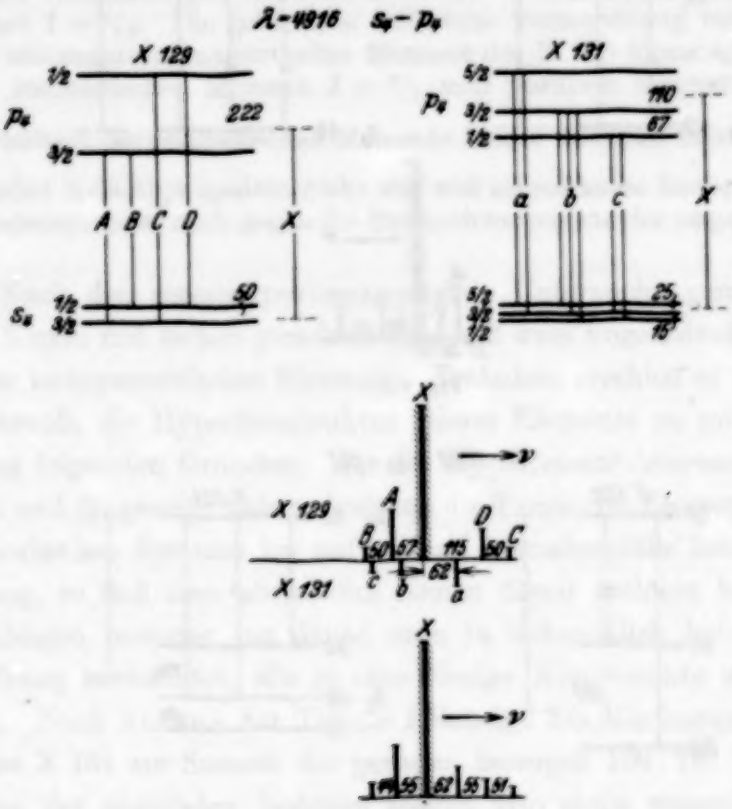


Fig. 2.

Termschemata, daraus konstruiertes und experimentell gefundenes Aufspaltungsbild der Linie $\lambda = 4916$ Å.

Termschemata sind in Fig. 1 gezeichnet. Sie lassen sich zwanglos deuten, wenn man die Hauptkomponente (in den Figuren stets mit X bezeichnet) den geraden Xenonisotopen zuordnet, die Komponenten A und B dem X 129, und die Komponenten a, b und c dem X 131. Dann spaltet der p_4- bzw. der s_2-Term für X 129 zweifach, für X 131 dreifach auf, und zwar ist die Termordnung des X 129 für beide Terme verkehrt, die des X 131 für beide

[1]) Eine vorläufige Mitteilung über die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit erschien in den Naturwissenschaften **39**, 704, 1933.

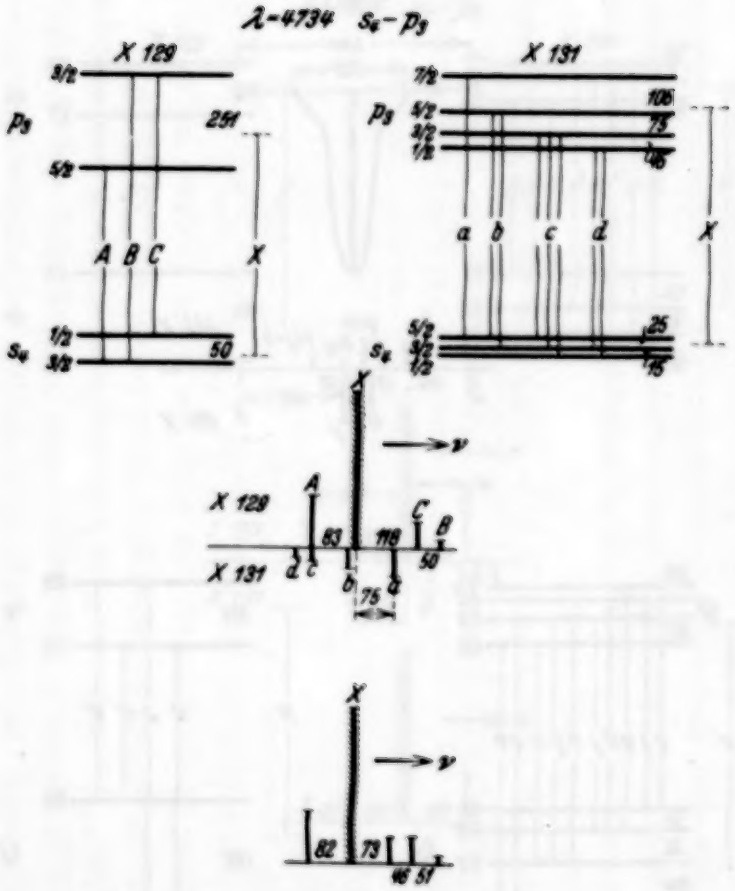


Fig. 3.

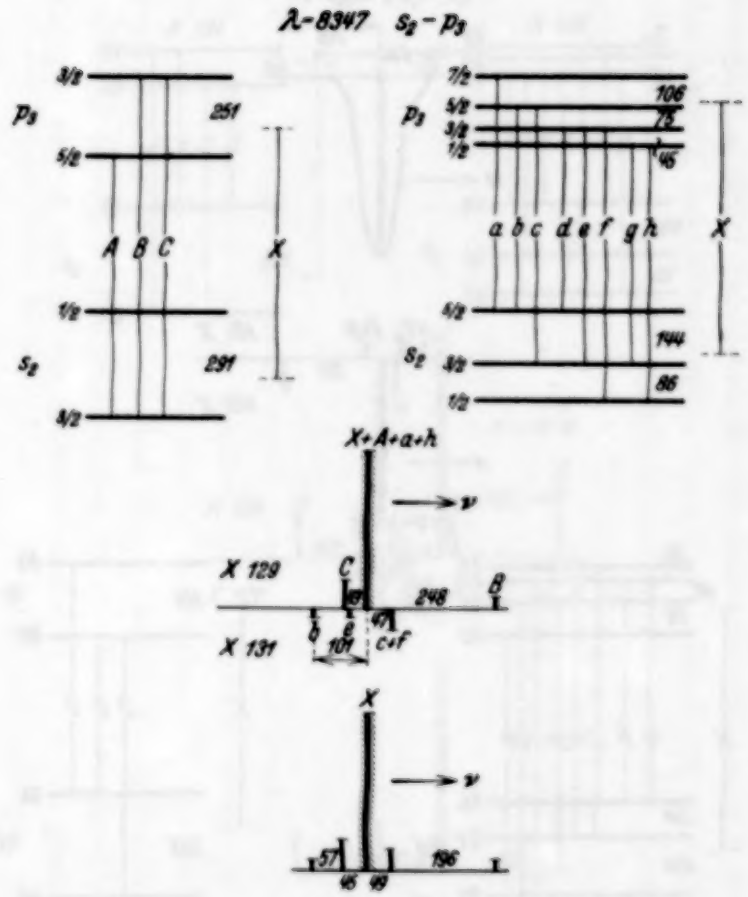


Fig. 4.

Termschemata, daraus konstruierte und experimentell gefundene Aufspaltungsbilder der Linien $\lambda = 4734$ Å und $\lambda = 8347$ Å

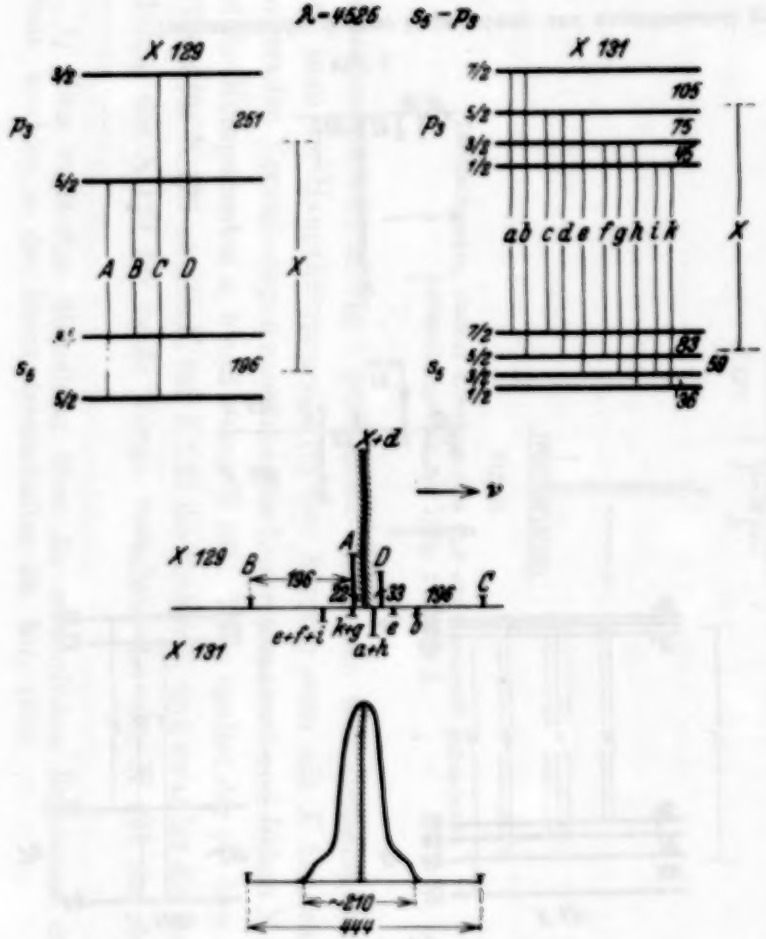


Fig. 5.

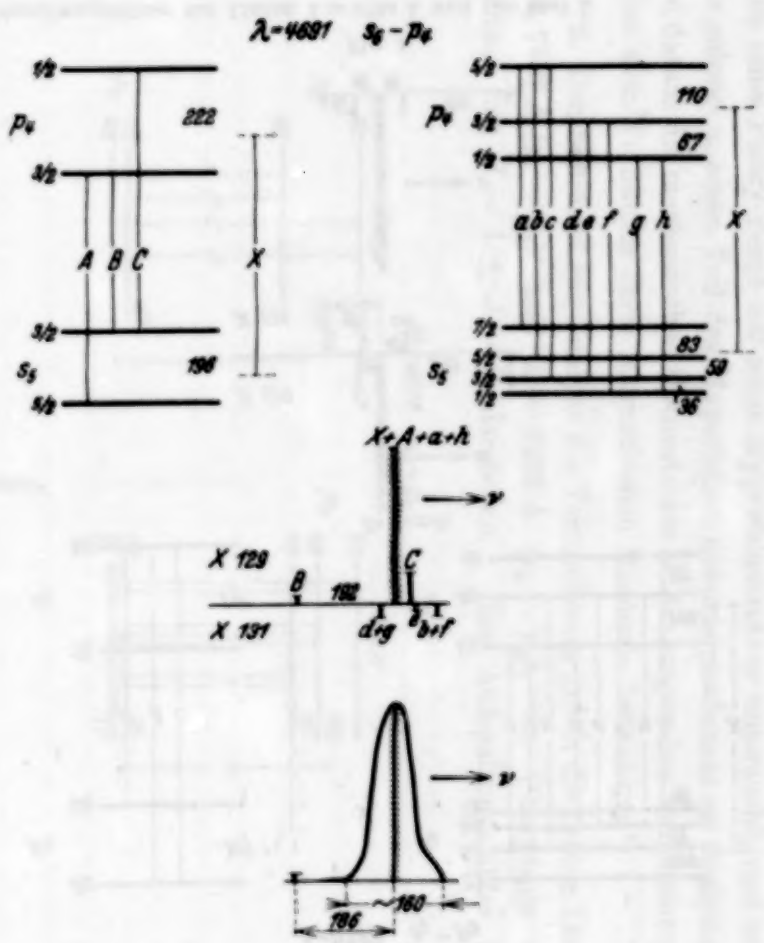


Fig. 6.

Termschemata, theoretische und experimentell gefundene Aufspaltungsbilder der Linien $\lambda = 4525$ Å und $\lambda = 4691$ Å.

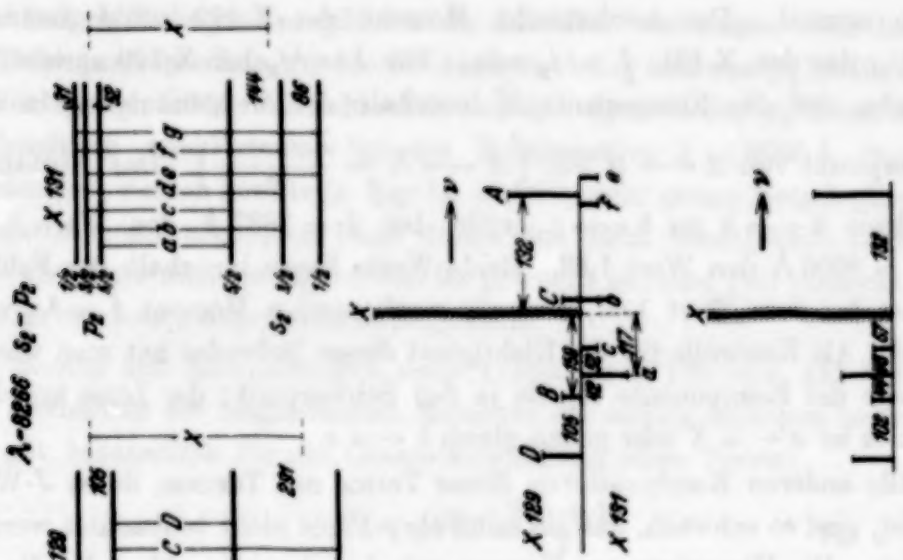


Fig. 8.

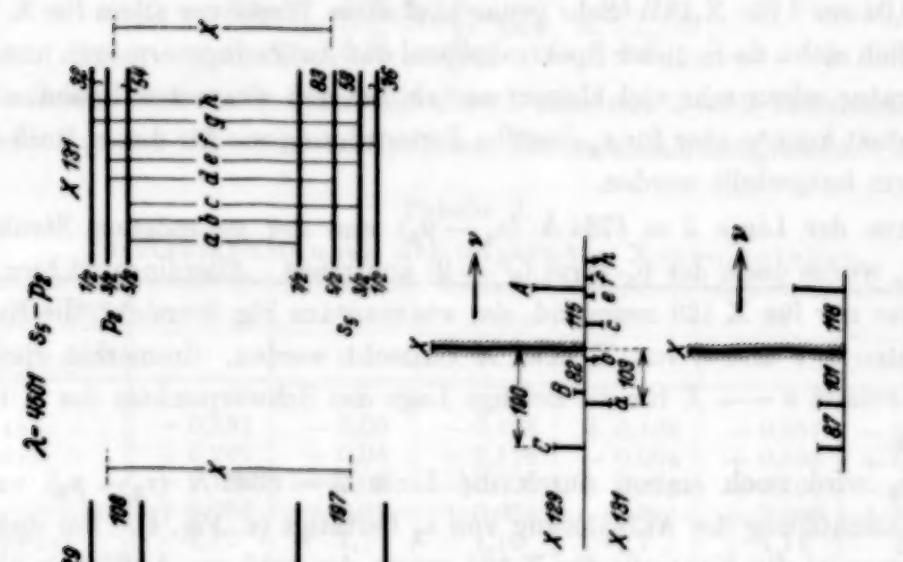


Fig. 7.

Termschemata, theoretische und experimentell gefundene Aufspaltungsbilder der Linien $\lambda = 4501$ Å und $\lambda = 8266$ Å.

Terme normal. Das mechanische Moment des X 129 sollte demnach $I = {}^1/_2$, das des X 131 $I > {}^1/_2$ sein. Für $I = {}^1/_2$ bei X 129 spricht die Tatsache, daß die Komponente X innerhalb der Meßgenauigkeit in den Schwerpunkt von $A \longleftrightarrow B$ fällt $\left(A \longleftrightarrow X = \frac{X \longleftrightarrow B}{2}\right)$. Das Abstandsverhältnis $a \longleftrightarrow b$ zu $b \longleftrightarrow c$ ergibt bei $\lambda = 7887$ Å den Wert 1,72, bei $\lambda = 8206$ Å den Wert 1,63. Beide Werte liegen innerhalb der Fehlergrenzen bei dem Wert 1,67, dem ein mechanisches Moment $I = {}^3/_2$ entspricht. Als Kontrolle für die Richtigkeit dieses Befundes hat man wieder die Lage der Komponente X, die ja den Schwerpunkt der Linie angeben sollte: es ist $a \longleftrightarrow X$ sehr genau gleich $b \longleftrightarrow c$.

Alle anderen Kombinationen dieser Terme mit Termen, deren J-Wert Null ist, sind so schwach, daß sie mit Fabry-Perot nicht beobachtet werden konnten. Die Übergänge aus Termen mit $J = 0$ nach s_4 $(J = 1)$, die im Xenonspektrum besonders intensiv sind, sind wegen der kleinen Aufspaltung des s_4-Terms zur Analyse nicht geeignet. Es konnte deshalb das Abstandsverhältnis der X 131-Terme unmittelbar nur an den beiden besprochenen Linien gemessen werden.

Mit Hilfe der so festgelegten Termaufspaltungen des p_4-Terms wurde nun die Aufspaltung des s_4-Terms aus der Struktur der Linie $\lambda = 4916$ Å $(s_4 - p_4)$ bestimmt. Sie ergibt sich (s. Fig. 2) zu etwa 0,05 cm^{-1} für X 129 und 0,04 cm^{-1} für X 131. Sehr genau sind diese Werte vor allem für X 131 natürlich nicht, da in dieser Spektralgegend das Auflösungsvermögen unserer Apparatur schon sehr viel kleiner war als bei den ultraroten Linien. Mit Sicherheit konnte aber für s_4 dieselbe Termordnung wie für den s_2- und den p_4-Term festgestellt werden.

Aus der Linie $\lambda = 4734$ Å $(s_4 - p_3)$ und der gefundenen Struktur von s_4 wurde dann der p_3-Term $(J = 2)$ analysiert. Allerdings ist hier die Analyse nur für X 129 zwingend, da, wie man aus Fig. 3 ersieht, die Komponenten b, c und d von X bzw. A verdeckt werden. Immerhin spricht der Abstand $a \longleftrightarrow X$ für die richtige Lage des Schwerpunktes des X 131-Terms.

p_3 wird noch einmal durch die Linie $\lambda = 8347$ Å $(s_2 - p_3)$ unter Berücksichtigung der Aufspaltung von s_2 bestätigt (s. Fig. 4). Bei diesem Übergang ist die Kontrolle für X 131 wegen der größeren Auflösung überzeugender als bei $\lambda = 4734$ Å.

Der s_5-Term konnte aus drei Linien analysiert werden, nämlich aus $\lambda = 4525$ Å $(s_5 - p_3)$, $\lambda = 4691$ Å $(s_5 - p_4)$ und aus $\lambda = 4501$ Å $(s_5 - p_2)$. Da alle drei Kombinationen in einem bezüglich der Auflösung ungünstigem

Spektralgebiet liegen, so gilt für sie dasselbe, was schon oben für den p_3-Term ausgesprochen wurde: die Analyse von s_5 und von p_2 ist für X 129 eindeutig, für X 131 wahrscheinlich richtig. Speziell der p_2-Term, dessen Aufspaltung noch einmal bei der Kombination $\lambda = 8266$ Å $(s_2 - p_2)$ kontrolliert werden konnte (s. Fig. 8), ist nicht sehr genau festgelegt, da die Struktur dieser ultraroten Linie durch eine dicht benachbarte Linie, die im Vorzerleger nicht genügend von ihr getrennt ist, zum Teil verdeckt wird. Die Termordnung dagegen ist sichergestellt.

3. Aus den Aufspaltungen jedes Terms für X 129 bzw. 131 läßt sich das Verhältnis der magnetischen Momente der beiden Isotopen berechnen. Es gilt bekanntlich für die Gesamtaufspaltung eines Terms:

(a) $$\delta E = \mu \cdot H \cdot \frac{2J+1}{J} \qquad \text{für } J > I,$$

und

(b) $$\delta E = \mu \cdot H \cdot \frac{2I+1}{I} \qquad \text{für } I > J,$$

wenn μ das magnetische Moment des Kerns und H das Magnetfeld der Hüllenelektronen am Kernort bedeutet. Da für X 129 bei allen analysierten Termen $J > I$ ist, für X 131 bei Termen mit $J = 1$ Formel (a) mit $J > 1$ Formel (b) anzuwenden ist, so bekommt man für das gewünschte Verhältnis

(c) $$\frac{\mu_{129}}{\mu_{131}} = \frac{\delta E_{129}}{\delta E_{131}} \cdot \frac{8}{9} \text{ bzw. } = \frac{\delta E_{129}}{\delta E_{131}},$$

je nachdem man einen Term mit $J = 1$ oder mit $J = 2$ betrachtet. In Tabelle 2 sind die sechs analysierten Terme zusammengestellt. Zeile 1

Tabelle 2.

Termaufspaltungen der ungeraden Xenonisotopen.

Term	s_2	s_4	s_5	p_2	p_3	p_4
J	1	1	2	1	2	1
$\delta\nu_{129}$ . . .	− 0,291	− 0,05	− 0,196	+ 0,106	− 0,251	− 0,222
$\delta\nu_{131}$ . . .	+ 0,230	+ 0,04	+ 0,178	− 0,084	+ 0,226	+ 0,177
a_{129}	− 0,194	− 0,03	− 0,078	+ 0,071	− 0,100	− 0,148
a_{131}	+ 0,058	+ 0,01	+ 0,024	− 0,021	+ 0,030	+ 0,044
μ_{129}/μ_{131} .	1,13	1,1	1,10	1,1	1,11	1,11

gibt die J-Werte an, Zeile 2 und 3 die Gesamtaufspaltungen der Terme in cm^{-1} gemessen für X 129 bzw. 131 (wobei das Minuszeichen verkehrte Termordnung, das Pluszeichen normale Termordnung andeuten sollen). Die beiden nächsten Zeilen enthalten die dazugehörigen Aufspaltungs-

faktoren und die letzte Zeile das nach Formel (c) berechnete Verhältnis der magnetischen Momente. Von den angegebenen Werten für μ_{129}/μ_{131} sind die aus s_2 und p_4 berechneten Werte die sichersten.

Über die Absolutwerte der magnetischen Momente läßt sich bei der Kompliziertheit der Koppelungsverhältnisse der sechs p-Elektronen, die für die untersuchten Termkonstellationen verantwortlich zu machen sind, nichts Sicheres aussagen. Da alle s-Terme bei X 129 verkehrte Termordnung besitzen, bei X 131 jedoch normale Termordnung, so muß man daraus schließen, daß das magnetische Moment des X 129 negatives Vorzeichen, das des X 131 positives Vorzeichen besitzt.

In diesem Teil des periodischen Systems scheint sich eine gewisse Gesetzmäßigkeit bezüglich des Kernaufbaues der Isotopen mit gerader Kernladungszahl anzudeuten, die darin besteht, daß alle beobachteten magnetischen Momente vom Cd 111 bis zum X 129 negatives Vorzeichen und den Wert $I = {}^1/_2$ haben (Te ist allerdings noch nicht untersucht):

Tabelle 3.

Cd 111	Cd 113	Sn 117	Sn 119	X 129
½, —	½, —	½, —	½, —	½, —

Beim X 131 beginnt dann der Übergang zu positiven Momenten, der sich beim Ba 137 fortsetzt.

Eine Isotopieverschiebung von meßbarer Stärke konnte nicht beobachtet werden. Die Komponenten der geraden Isotopen fallen sehr genau zusammen. Irgendeine Verbreiterung der Hauptkomponente X konnte auch bei dem größten verwendeten Auflösungsvermögen nicht beobachtet werden. Die anfangs erwähnte Erfahrungstatsache, daß die Elemente in der Mitte des periodischen Systems keine Isotopieverschiebung zeigen, wird durch die vorliegende Analyse erhärtet.

Tabelle 4[1]). Vergleich der Xenon- und Kryptonhyperfeinstrukturaufspaltungen.

Term	s_2	s_4	s_5	p_2	p_3	p_4
J	1	1	2	1	2	1
X 129 . . .	— 0,291	— 0,05	— 0,196	+ 0,106	— 0,251	— 0,222
Kr 83 . . .	— 0,243	— 0,05	— 0,160	+ 0,072	— 0,200	— 0,191

[1]) Im Kr-Spektrum ist p_2 mit p_3 zu vertauschen.

Zum Schluß möchten wir noch auf die Parallelität mit den Kr-Hyperfeinstrukturen hinweisen, die aus Tabelle 4 hervorgeht, wo wir zum Vergleich die Termaufspaltungen des X 129 mit den entsprechenden Aufspaltungen des Kr 83 zusammengestellt haben. Nicht nur bezüglich des Vorzeichens, sondern auch der absoluten Größe der Aufspaltungen ist eine deutliche Analogie zu sehen, was man ja wegen der Ähnlichkeit der Koppelungsverhältnisse in beiden Spektren auch erwarten muß.

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für theoretische Physik in Kopenhagen mit Unterstützung der Rockefeller Foundation und des Rask-Ørsted-Fonds gemacht. Beiden Institutionen sagen wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank.

Der eine von uns möchte Herrn Professor Bohr noch einmal für die schöne und lehrreiche Kopenhagener Zeit herzlich danken.

Zusatz bei der Korrektur. Inzwischen erschien eine kurze Notiz von E. Gwynne Jones[1]), in der die Resultate der vorliegenden Arbeit, soweit sie das Xenon 129 betreffen, bestätigt werden. Vor allem stimmen die Aufspaltungen der Terme mit großen Hyperfeinstrukturtermabständen sehr gut mit den von uns analysierten überein. Bezüglich des Xenon 131 scheint unsere Analyse weiter zu gehen, da wir, wenn auch nur aus zwei Linien, den Wert $I = 3/2$ für X 131 bestimmen können, während Jones nur angibt, daß $I > 1/2$ ist.

[1]) Nature **132**, 781, 1933.

Die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in einem Supraleiter.

Von **W. Braunbek** in Stuttgart.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Dezember 1933.)

Durch Nullsetzen des spezifischen Widerstandes in der klassischen Elektronentheorie der Metalloptik wird der komplexe Brechungsindex eines Supraleiters für elektromagnetische Wellen erhalten. Es ergibt sich dabei, daß unterhalb einer Grenzfrequenz ω_0 dieser Brechungsindex rein imaginär wird, was einer exponentiellen Abnahme der Feldgrößen in der Fortschreitungsrichtung der „Welle" entspricht, und eine optische Analogie zum Tunneleffekt der Materiewellen darstellt. Oberhalb dieser Grenzfrequenz wird der Brechungsindex rein reell; die Welle läuft ungedämpft durch den Supraleiter. Die Grenzfrequenz ist jedoch vermutlich so hoch, daß diese zweite Möglichkeit außerhalb des Gültigkeitsbereichs der klassischen Theorie liegt. — Mit Hinzunahme von Grenzbedingungen wird dann der Durchgang einer fortschreitenden Welle durch eine dünne supraleitende Schicht sowie das Eindringen einer stehenden Welle in einen allseitig von einer dünnen supraleitenden Schicht umgebenen Raum berechnet. Es wird gezeigt, wie aus dem Ergebnis eines in dieser Richtung gehenden Experimentes mindestens auf eine untere Grenze der Zahl N der bei der Supraleitung beteiligten Elektronen geschlossen werden könnte.

I. Einleitung.

Vor kurzem haben R. Becker, G. Heller und F. Sauter[1]) darauf hingewiesen, daß bei einer ungleichförmig rotierenden supraleitenden Kugel infolge der Trägheit der Elektronen Ströme entstehen müssen, die eine dünne Schicht unter der Oberfläche erfüllen, und daß auch bei ruhenden Supraleitern im veränderlichen Magnetfeld bei Berücksichtigung der Elektronenträgheit solche zwar dünne, aber doch räumlich ausgedehnte stromdurchflossene Bereiche zu erwarten sind.

Vorher[2]) war der Supraleiter theoretisch immer als sogenannter „vollkommener Leiter" behandelt worden, indem man *ohne Berücksichtigung der Elektronenträgheit* einfach in den Maxwellschen Gleichungen den spezifischen Widerstand $\varrho = 0$ gesetzt hatte, wobei man (wenigstens für induzierte Supraströme) auf reine Oberflächenströme geführt wurde. Die charakteristischen Merkmale der neuen, strengeren Behandlungsweise erkennt man am besten, wenn man die Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle in einem Supraleiter betrachtet. Die dafür notwendigen Formeln, und zwar *mit* Berücksichtigung der Elektronenträgheit, liegen bereits fix und fertig vor in der klassischen Elektronentheorie der Metalloptik, in die nur der spezielle Wert $\varrho = 0$ eingesetzt zu werden braucht.

[1]) R. Becker, G. Heller u. F. Sauter, ZS. f. Phys. **85**, 772, 1933. — [2]) G. Lippmann, C. R. **168**, 78, 1919; M. v. Laue, Phys. ZS. **33**, 793, 1932.

11. Ebene Welle im homogenen, unbegrenzten Supraleiter.

Das wesentliche Ergebnis der klassischen Elektronentheorie — zunächst für gewöhnliche, nicht supraleitende Metalle — ist der Ausdruck für den komplexen Brechungsindex $\mathfrak{n}$:

$$\mathfrak{n}^2 = 1 - \frac{4\pi c^2 m}{e^2 N \varrho^2 \left(1 + \frac{\omega^2 m^2}{e^4 N^2 \varrho^2}\right)} - \frac{4\pi i c^2}{\omega \varrho \left(1 + \frac{\omega^2 m^2}{e^4 N^2 \varrho^2}\right)}. \tag{1}$$

Dabei bedeutet (alle Größen im el.-magn. CGS.-System):

m, e Elektronenmasse und -ladung,
N Anzahl der an der Stromleitung beteiligten Elektronen pro cm³,
ϱ Spezifischer Widerstand des Metalls,
ω Kreisfrequenz der betrachteten Welle,
c Lichtgeschwindigkeit.

Die Bedeutung des komplexen Brechungsindex ist folgende: Man schreibt den raum-zeitlichen Faktor einer ebenen, in der x-Richtung fortschreitenden Welle als:

$$e^{i\omega\left(t - \frac{\mathfrak{n}}{c} x\right)}.$$

Setzt man $\mathfrak{n} = n - ik$, so wird dies:

$$e^{-\frac{\omega}{c} k x} \cdot e^{i\omega\left(t - \frac{n}{c} x\right)}.$$

Der reelle Teil n des komplexen Brechungsindex stellt also den gewöhnlichen Brechungsindex (c/n = Phasengeschwindigkeit der Welle) dar; das $\left(-\frac{\omega}{c}\right)$-fache des Imaginärteiles den „Absorptionskoeffizienten" α für die Amplitude der Welle. Der Ausdruck (1) für den komplexen Brechungsindex gilt allerdings nur, wenn man sich mit ω genügend weit unterhalb der Eigenfrequenzen der „gebundenen" Elektronen befindet. Er stellt nur den Einfluß der „freien" Elektronen auf die Dispersion des Metalls dar. Es ist aber hier überflüssig, ihn zu erweitern, da für zu hohe Frequenzen sowieso eine klassische Berechnungsweise, auch für die „freien" Elektronen, nicht mehr erlaubt ist.

Durch Einführung der dimensionslosen Größen

$$p = \frac{4\pi c^2}{\omega \varrho}, \tag{2}$$

$$q = \frac{\omega m}{e^2 N \varrho} \tag{3}$$

in die Gleichung (1) erhält diese die einfachere Gestalt:

$$\mathfrak{n}^2 = 1 - \frac{pq}{1+q^2} - \frac{ip}{1+q^2}. \tag{4}$$

Setzt man für $\mathfrak{n}$ wieder $n - ik$ und trennt Real- und Imaginärteil, so folgen die zwei Gleichungen für n und k:

$$\begin{cases} n^2 - k^2 = 1 - \dfrac{pq}{1+q^2}, & (5) \\ 2nk = \dfrac{p}{1+q^2}. & (6) \end{cases}$$

Ihre Lösung ist:

$$\begin{cases} n^2 = \dfrac{-(pq - q^2 - 1) + \sqrt{(pq - q^2 - 1)^2 + p^2}}{2(1+q^2)}, & (7) \\ k^2 = \dfrac{pq - q^2 - 1 + \sqrt{(pq - q^2 - 1)^2 + p^2}}{2(1+q^2)}. & (8) \end{cases}$$

Da n und k definitionsgemäß reell sein sollen, hat die Wurzel im Zähler nur das $+$-Zeichen.

Bei der Diskussion dieser Gleichungen kommt es in erster Linie darauf an, welche Größenordnung p und q haben. Man führt zweckmäßig in die Gleichung (2) und (3) zwei „kritische Frequenzen" ein, und schreibt:

$$p = \frac{\omega_1}{\omega} \quad \text{mit} \quad \omega_1 = \frac{4\pi c^2}{\varrho},$$

$$q = \frac{\omega}{\omega_2} \quad \text{mit} \quad \omega_2 = \frac{e^2 N \varrho}{m}.$$

Für gutleitende Metalle hat bei gewöhnlicher Temperatur ϱ die Größenordnung $10^3 - 10^4$, N unter der Annahme, daß sämtliche Valenzelektronen an der Stromleitung beteiligt sind, die Größenordnung $10^{22} - 10^{23}$.

Damit wird für diese Metalle

$$\omega_1 \approx 10^{18} - 10^{19},$$

$$\omega_2 \approx 10^{13} - 10^{14}.$$

Das geometrische Mittel beider Frequenzen ist:

$$\omega_0 = \sqrt{\omega_1 \omega_2} = \omega \sqrt{\frac{p}{q}} = 2ce \sqrt{\frac{\pi N}{m}}. \tag{9}$$

Es wird unabhängig vom spezifischen Widerstand

$$\omega_0 \approx 10^{16}.$$

Diese Betrachtung der Größenordnung zeigt, daß bei normalen Metallen technisch erreichbare Frequenzen (bis etwa 10^{11}) immer weit unter ω_1 und ω_2 liegen, daß also bei technisch erreichbaren Frequenzen immer $p \gg 1$, $q \ll 1$ ist. Da q die einzige Größe ist, in der die Elektronenmasse m steht, besagt dies, daß bei technischen Frequenzen in gewöhnlichen Metallen die Elektronenträgheit keine merkliche Rolle spielt, und man deswegen auch in der Ausbreitung elektromagnetischer Wellen dieser Frequenz kein experimentelles Mittel hat, Aussagen über die Elektronenzahl N bei der gewöhnlichen Stromleitung zu machen.

Die Vernachlässigung von q gegenüber 1 und von 1 gegenüber p läßt (7) und (8) in die einfache Form übergehen:

$$n^2 = k^2 = \frac{p}{2} = \frac{2\pi c^2}{\omega \varrho},$$

die man auch direkt aus den Maxwellschen Gleichungen bei Vernachlässigung der Elektronenträgheit erhält.

Ganz anders liegen die Verhältnisse beim Supraleiter. Mit abnehmendem spezifischen Widerstand geht ja ω_1 gegen ∞, ω_2 gegen 0 (während ω_0 seine Größe behält).

Für ϱ sehr nahe Null liegen also auch schon ganz niedere Frequenzen *zwischen* ω_1 und ω_2, und es ist $p \gg 1$ *und* $q \gg 1$. Es ist also beim Supraleiter prinzipiell *nicht* erlaubt, die Elektronenträgheit zu vernachlässigen, d. h. $q = 0$ zu setzen. Der Grenzübergang zu $\varrho = 0$ in (7) und (8) liefert für den Supraleiter:

$$\left.\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} n^2 = 0 \\ k^2 = \dfrac{p}{q} - 1 \end{array}\right\} \text{ für } p > q, \text{ also } \omega < \omega_0, \\ \left.\begin{array}{l} n^2 = 1 - \dfrac{p}{q} \\ k^2 = 0 \end{array}\right\} \text{ für } p < q, \text{ also } \omega > \omega_0. \end{array}\right\} \tag{10}$$

Die zweite Lösung, bei genügend hohen Frequenzen, liefert also einen rein reellen Brechungsindex ($k = 0$), was die Ausbreitung einer ungedämpften Welle bedeutet. Wenn allerdings die Grenzfrequenz $\omega_0 \approx 10^{16}$ ist, hat diese Lösung keine praktische Bedeutung, da für so hohe Frequenzen die klassische Behandlungsweise nicht mehr angebracht ist. Nun steht in dem Ausdruck (9) für ω_0 die Elektronenzahl N. Während wir im Fall der gewöhnlichen Leitung ziemlich sichere Anhaltspunkte dafür haben, daß N von der Größenordnung

der Valenzelektronenzahl pro cm³ ist, ist es bei der Supraleitung durchaus denkbar, daß der Strom von sehr viel *weniger* Elektronen getragen wird und damit die Grenzfrequenz ω_0 entsprechend tiefer liegt. Es ist aber nicht sehr wahrscheinlich, daß das N bei der Supraleitung so klein ist, daß die Grenzfrequenz, die ja nur mit der Wurzel aus N geht, um vier Größenordnungen oder mehr niederer liegt als der oben angegebene Wert.

Von größerem Interesse ist der erste Teil der Lösung (10), der für alle Frequenzen unterhalb ω_0, also insbesondere auch für ganz niedere Frequenzen gilt. Hier ist der Brechungsindex *rein imaginär* ($n = 0$). Dies entspricht einer „Welle", die überhaupt keine Nullstellen besitzt (Wellenlänge ∞), sondern bei der die Feldvektoren nach einer reinen e-Funktion in der Fortschreitungsrichtung abnehmen.

Es ist dies ein optisches Analogon zu dem bekannten Tunneleffekt der Materiewellen, d. h. zu dem Verlauf der Materiewellen in einem Gebiet, dessen Potential höher ist, als es der kinetischen Energie der Elektronen entspricht, in dem also die Materiewelle ebenfalls einen rein imaginären Brechungsindex und eine rein exponentielle Abnahme der ψ-Werte zeigt.

Der „Absorptionskoeffizient" α für die Feldvektoren ergibt sich als:

$$\alpha = \frac{\omega}{c} k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{p}{q} - 1} = \frac{1}{c} \sqrt{\omega_0^2 - \omega^2}. \tag{11}$$

Für sehr niedere Frequenzen wird

$$\alpha \approx \frac{\omega_0}{c} \approx 10^6 \,\mathrm{cm}^{-1},$$

d. h. eine von außen kommende niederfrequente elektromagnetische Welle dringt in einen Supraleiter bis zu einer Tiefe von $\approx 10^{-6}$ cm ein, bis die Feldvektoren auf den e-ten Teil ihres Wertes unmittelbar unter der Oberfläche abgenommen haben.

Dies ist die Größenordnung, die auch Becker, Heller und Sauter[1]) angegeben haben, während nach der alten Berechnungsweise des „vollkommenen Leiters" — Vernachlässigung der Trägheitskräfte bedeutet Nullsetzen von m — offenbar ω_0 und α unendlich werden, und sich die Eindringtiefe Null (reine Oberflächenströme) ergibt.

Wie ω_0 ist nun aber auch α von N abhängig, und die oben gegebene Größenordnung gilt nur unter der Voraussetzung, daß N von der Größenordnung der Valenzelektronenzahl pro cm³ ist. Bei kleinerem N wird α

[1]) R. Becker, G. Heller u. F. Sauter, l. c.

mit $\sqrt{N}$ kleiner, die „Eindringtiefe" der Welle in den Supraleiter entsprechend größer.

Es liegt nun nahe, zu versuchen, die Eindringtiefe einer elektromagnetischen Welle mäßiger Frequenz in einen Supraleiter experimentell zu bestimmen und damit eine Aussage über die Zahl N der bei der Supraleitung beteiligten Elektronen zu erhalten. Man könnte etwa daran denken, die Durchlässigkeit einer dünnen supraleitenden Schicht für eine Welle zu messen, und man könnte nach dem Bisherigen glauben, daß eine Schicht von 10^{-6} cm Dicke, die experimentell wohl noch verwirklicht werden könnte[1]) — bei kleinerem N sogar eine noch dickere Schicht —, eine meßbare Durchlässigkeit haben sollte. Die Berechnung des Durchganges einer Welle durch eine dünne, supraleitende Schicht in den beiden folgenden Abschnitten wird aber zeigen, daß dies leider *nicht* der Fall ist.

Zuvor möge jedoch noch auf einen Punkt aufmerksam gemacht werden. Die Bezeichnung „Absorptionskoeffizient" für α ist nur im Hinblick auf die exponentielle Abnahme der Feldvektoren gewählt. Trotz dieser exponentiellen Abnahme tritt natürlich im Supraleiter *keine* Energieabsorption auf; ein Supraleiter ist ja gerade ein Stoff, in dem keine Joulesche Wärme entstehen *kann*. Daß keine Energieabsorption da ist, kommt auch mit Hilfe der Maxwellschen Gleichungen im einzelnen heraus. Der rein imaginäre Brechungsindex bringt es nämlich mit sich, daß die Feldvektoren $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ überall genau 90^0 zeitliche Phasenverschiebung haben. Der zeitliche Mittelwert des Energiestromes $\overline{\mathfrak{S}} = \frac{1}{4\pi}\overline{[\mathfrak{E}\,\mathfrak{H}]}$ ist daher Null, und ebenso auch die Größe $\frac{\partial}{\partial x}\overline{\mathfrak{S}}$, die die Energieabsorption darstellen würde.

III. Durchgang einer fortschreitenden Welle durch eine dünne, planparallele, supraleitende Schicht.

Bisher wurde nur die Ausbreitung einer ebenen Welle im homogenen, unbegrenzten Supraleiter betrachtet. Wir untersuchen jetzt (Fig. 1) den Durchgang einer in der x-Richtung fortschreitenden ebenen Welle durch eine zur yz-Ebene parallele Supraleiterschicht der Dicke δ.

Das elektrische und das magnetische Feld der Wellen stehen überall aufeinander senkrecht und senkrecht auf der x-Richtung. Die in der Fig. 1

[1]) Supraleitende Schichten bis herab zu $3 \cdot 10^{-5}$ cm sind schon erhalten worden. Siehe G. J. Sizoo und H. Kamerlingh Onnes, Comm. Leiden Nr. 180a, 1926.

eingezeichneten Größen $\mathfrak{E}_1, \mathfrak{H}_1$, usw. sollen die komplexen Amplituden der Feldstärken für je eine Welle bedeuten, und zwar die ungestrichenen Größen für Wellen in der $+ x$-Richtung, die gestrichenen für Wellen in der $- x$-Richtung. Die Indizes beziehen sich auf die drei verschiedenen Bereiche I, II und III. Es sind vier Grenzbedingungen zu betrachten, nämlich die Stetigkeit des tangentialen $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ an den beiden Grenzflächen. Um diese zu erfüllen, setzt man nach bekannten Methoden die in Fig. 1 angegebenen fünf Wellen an und erhält dann vier Gleichungen zwischen den fünf $\mathfrak{E}$-Amplituden (die Beziehung zwischen je zugehörigen $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ wird durch die Maxwellschen Gleichungen mit Berücksichtigung des in II rein imaginären Brechungsindex gegeben), durch deren Lösung sich z. B. $\mathfrak{E}_1'$, $\mathfrak{E}_2$, $\mathfrak{E}_2'$ und $\mathfrak{E}_3$ als Vielfache von $\mathfrak{E}_1$ ergeben. Das Resultat der etwas umständlichen Rechnung ist:

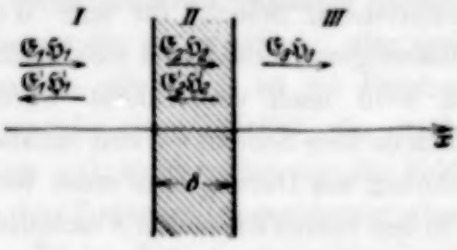


Fig. 1.
Durchgang einer fortschreitenden Welle.

$$|\mathfrak{E}_3|^2 = \frac{1}{1 + \frac{1}{4}\left(\frac{\omega}{\alpha c} + \frac{\alpha c}{\omega}\right)^2 \mathfrak{Sin}^2 \alpha \delta} |\mathfrak{E}_1|^2,$$

und da in den Bereichen I und III (Vakuum; Brechungsindex = 1) die mittleren Energieströme

$$\overline{\mathfrak{S}}_{\frac{1}{3}} = \frac{1}{4\pi} |\mathfrak{E}_{\frac{1}{3}} \mathfrak{H}_{\frac{1}{3}}| = \frac{1}{4\pi c} |\mathfrak{E}_{\frac{1}{3}}|^2$$

sind, gilt auch:

$$\overline{\mathfrak{S}}_3 = \frac{1}{1 + \frac{1}{4}\left(\frac{\omega}{\alpha c} + \frac{\alpha c}{\omega}\right)^2 \mathfrak{Sin}^2 \alpha \delta} \overline{\mathfrak{S}}_1. \tag{12}$$

Ist $\omega < \omega_0$ und $\alpha\delta \lesseqgtr 1$, so wird $\alpha c \approx \omega_0$, und:

$$\overline{\mathfrak{S}}_3 \approx \frac{4\omega^2}{\omega_0^2 \mathfrak{Sin}^2 \alpha \delta} \overline{\mathfrak{S}}_1. \tag{13}$$

Wegen des sehr kleinen Faktors ω^2/ω_0^2 ist also bei technisch erreichbaren Frequenzen auch bei $\alpha\delta \approx 1$ noch *keine* merkliche Durchlässigkeit vorhanden. Für optische Frequenzen, für die ω/ω_0 nicht mehr zu weit unter 1 liegt, ist die hier gegebene Theorie natürlich nicht mehr ausreichend. Trotzdem wäre es interessant, einmal die optische Durchlässigkeit supraleitender Schichten von $\approx 10^{-6}$ cm Dicke zu untersuchen. Korrespondenz-

mäßig sollte man dabei einen Unterschied gegenüber gleich dicken, nicht supraleitenden Schichten erwarten.

IV. Eindringen einer stehenden Welle in einen durch supraleitende Schichten abgeschirmten Raum.

Bei der Betrachtung niederer Frequenzen liegt näher als die Untersuchung einer fortschreitenden Welle die Berechnung des Eindringens einer stehenden Welle, also z. B. eines einfachen elektrischen oder magnetischen Wechselfeldes in einen durch supraleitende Schichten abgeschirmten Raum. Um wieder ein eindimensionales Problem zu erhalten, wählen wir als solchen Raum eine in der y- und z-Richtung unendlich ausgedehnte planparallele (Vakuum-) Schicht der Dicke 2ε, die zu beiden Seiten von je einer ebenfalls unendlich ausgedehnten supraleitenden Schicht der Dicke δ begrenzt wird (Fig. 2).

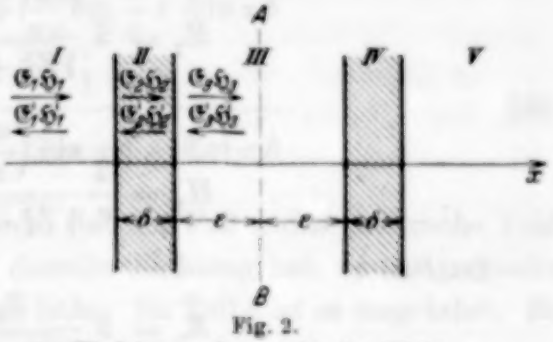


Fig. 2.
Eindringen einer stehenden Welle.

Wir können nun die beiden symmetrischen Spezialfälle herausgreifen: daß die Mittelebene AB entweder einen elektrischen Bauch und magnetischen Knoten (*Fall a*) oder einen magnetischen Bauch und elektrischen Knoten (*Fall b*) der stehenden Welle bildet. In beiden Fällen ist das Problem zur Ebene AB, abgesehen von den Vorzeichen, symmetrisch. Im Fall a sind die Vorzeichen der elektrischen Feldgrößen links und rechts von AB gleich, die der magnetischen verschieden, und im Fall b ist es umgekehrt.

Wir kommen also mit den in der Fig. 2 eingezeichneten sechs Wellen aus. Zu den schon früher benutzten vier Grenzbedingungen tritt als fünfte:

$$\left.\begin{array}{l}\text{Magnetische Feldstärke in } AB \text{ gleich Null im Fall } a.\\ \text{Elektrische Feldstärke in } AB \text{ gleich Null im Fall } b.\end{array}\right\}$$

Von Interesse sind jetzt nicht mehr die Einzelamplituden $\mathfrak{E}_1, \mathfrak{H}_1$ usw. der Einzelwellen, sondern die Amplituden der durch Überlagerung gebildeten stehenden Wellen:

$$\left.\begin{array}{l} E_1 = |\,\mathfrak{E}_1 + \mathfrak{E}_1'\,| \\ H_1 = |\,\mathfrak{H}_1 + \mathfrak{H}_1'\,| \end{array}\right\} \text{ an der Grenzfläche (I II)}$$

$$\left.\begin{array}{l} E_3 = |\,\mathfrak{E}_3 + \mathfrak{E}_3'\,| \\ H_3 = |\,\mathfrak{H}_3 + \mathfrak{H}_3'\,| \end{array}\right\} \text{ an der Grenzfläche (II III).}$$

Drückt man diese als Vielfache von $|\mathfrak{E}_1|$ aus, so ist das Resultat der wieder im einzelnen recht umständlichen Rechnung:

Im Fall a:

$$\left.\begin{aligned} E_1 &= 2\,\frac{Z_1}{\sqrt{Z_1^2+Z_2^2}}\,|\mathfrak{E}_1|,\\ H_1 &= \frac{2}{c}\,\frac{Z_2}{\sqrt{Z_1^2+Z_2^2}}\,|\mathfrak{E}_1|,\\ E_3 &= 2\,\frac{\cos\left(\frac{\omega}{c}\varepsilon\right)}{\sqrt{Z_1^2+Z_2^2}}\,|\mathfrak{E}_1|,\\ H_3 &= \frac{2}{c}\,\frac{\sin\left(\frac{\omega}{c}\varepsilon\right)}{\sqrt{Z_1^2+Z_2^2}}\,|\mathfrak{E}_1|. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Im Fall b:

$$\left.\begin{aligned} E_1 &= 2\,\frac{Z_3}{\sqrt{Z_3^2+Z_4^2}}\,|\mathfrak{E}_1|,\\ H_1 &= \frac{2}{c}\,\frac{Z_4}{\sqrt{Z_3^2+Z_4^2}}\,|\mathfrak{E}_1|,\\ E_3 &= 2\,\frac{\sin\left(\frac{\omega}{c}\varepsilon\right)}{\sqrt{Z_3^2+Z_4^2}}\,|\mathfrak{E}_1|,\\ H_3 &= \frac{2}{c}\,\frac{\cos\left(\frac{\omega}{c}\varepsilon\right)}{\sqrt{Z_3^2+Z_4^2}}\,|\mathfrak{E}_1|. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Dabei ist:

$$\left.\begin{aligned} Z_1 &= \cos\frac{\omega}{c}\varepsilon\,\mathfrak{Cof}\,\alpha\delta - \frac{\omega}{\alpha c}\sin\frac{\omega}{c}\varepsilon\,\mathfrak{Sin}\,\alpha\delta,\\ Z_2 &= \frac{\alpha c}{\omega}\cos\frac{\omega}{c}\varepsilon\,\mathfrak{Sin}\,\alpha\delta - \sin\frac{\omega}{c}\varepsilon\,\mathfrak{Cof}\,\alpha\delta,\\ Z_3 &= \sin\frac{\omega}{c}\varepsilon\,\mathfrak{Cof}\,\alpha\delta + \frac{\omega}{\alpha c}\cos\frac{\omega}{c}\varepsilon\,\mathfrak{Sin}\,\alpha\delta,\\ Z_4 &= \frac{\alpha c}{\omega}\sin\frac{\omega}{c}\varepsilon\,\mathfrak{Sin}\,\alpha\delta + \cos\frac{\omega}{c}\varepsilon\,\mathfrak{Cof}\,\alpha\delta. \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Hieraus ergibt sich *im Fall a*:

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{1}{\mathfrak{Cof}\,\alpha\delta - \frac{\omega}{\alpha c}\,\mathrm{tg}\,\frac{\omega}{c}\varepsilon\,\mathfrak{Sin}\,\alpha\delta}, \tag{17}$$

$$\frac{H_2}{H_1} = \frac{1}{\frac{\alpha c}{\omega}\,\mathrm{ctg}\,\frac{\omega}{c}\varepsilon\,\mathfrak{Sin}\,\alpha\delta - \mathfrak{Cof}\,\alpha\delta}, \tag{18}$$

im Fall b:

$$\frac{E_2}{E_1} = \frac{1}{\mathfrak{Cof}\,\alpha\delta + \frac{\omega}{\alpha c}\,\mathrm{ctg}\,\frac{\omega}{c}\varepsilon\,\mathfrak{Sin}\,\alpha\delta}, \tag{19}$$

$$\frac{H_2}{H_1} = \frac{1}{\frac{\alpha c}{\omega}\,\mathrm{tg}\,\frac{\omega}{c}\varepsilon\,\mathfrak{Sin}\,\alpha\delta + \mathfrak{Cof}\,\alpha\delta}. \tag{20}$$

Dabei ist besonders zu beachten, daß im Fall *a* das elektrische Feld auf beiden Seiten der Ebene AB dieselbe Richtung hat, das magnetische aber rechts die entgegengesetzte wie links. Im Fall *b* ist es umgekehrt. Es ist zweckmäßig, sich dies durch Übergang zur Zylindersymmetrie noch anschaulicher zu machen. Wie Fig. 3 zeigt, kann man nur in *einer* Weise zur Zylindersymmetrie übergehen, nämlich indem man die Zylinderachse in Richtung desjenigen Feldes legt, das rechts und links *gleiche* Richtung hat. Dieses Feld hat dann im zylindersymmetrischen Fall achsenparallele Kraftlinien, das andere kreisförmige in Ebenen senkrecht zur Achse und mit dem Mittelpunkt auf der Achse (künftig kurz Kreiskraftlinien genannt). Der Ebene AB entspricht die Zylinderachse.

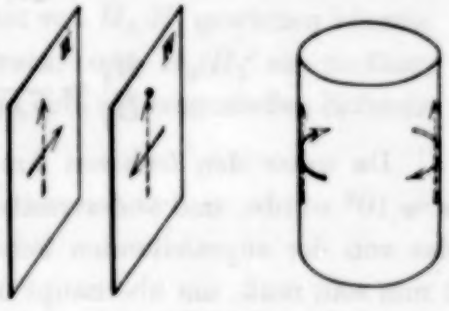


Fig. 3.
Übergang zur Zylindersymmetrie.

Der Fall *a* bedeutet also im zylindersymmetrischen Fall das Eindringen eines achsenparallelen elektrischen Wechselfeldes in das Innere eines unendlich langen dünnwandigen, supraleitenden Hohlzylinders, wobei das zugehörige Magnetfeld Kreiskraftlinien besitzt. Der Fall *b* umgekehrt das Eindringen eines achsenparallelen magnetischen Wechselfeldes, wobei dem induzierten elektrischen Feld die Kreiskraftlinien zukommen.

Man erkennt nun sofort, daß der Fall *a* überhaupt nicht realisierbar ist, da für ihn die unendliche Länge des Zylinders (bzw. die unendliche

Ausdehnung der ebenen Schichten) unerläßliche Voraussetzung ist. Da das elektrische Feld Achsenrichtung hat, fließen auch die Supraströme in Achsenrichtung, und das Endlichsein des Zylinders würde ihre Unterbrechung bedeuten.

Anders im Fall *b*. Ein achsenparalleles Magnetfeld ist auch in Verbindung mit einem Hohlzylinder endlicher Länge möglich. Die elektrischen Kraftlinien sind Kreise; die Supraströme haben die notwendigen geschlossenen Bahnen. Es ist also nur notwendig, die Formeln (19) und vor allem (20) des Falles *b* zu diskutieren[1]).

Für mäßige Frequenzen ist $\frac{\omega}{c}\varepsilon \ll 1$, und es kann gesetzt werden:

$$\operatorname{tg}\frac{\omega}{c}\varepsilon \approx \frac{\omega}{c}\varepsilon,$$

$$\operatorname{ctg}\frac{\omega}{c}\varepsilon \approx \frac{\varepsilon c}{\omega}.$$

Damit gehen (19) und (20) über in:

$$\frac{E_3}{E_1} \approx \frac{1}{\mathfrak{Cof}\,\alpha\delta + \frac{1}{\alpha\varepsilon}\,\mathfrak{Sin}\,\alpha\delta}, \tag{21}$$

$$\frac{H_3}{H_1} \approx \frac{1}{\alpha\varepsilon\,\mathfrak{Sin}\,\alpha\delta + \mathfrak{Cof}\,\alpha\delta}. \tag{22}$$

Da unter den früheren Annahmen für N der Absorptionskoeffizient $\alpha \approx 10^6$ wurde, und andererseits bei einem Versuch die Lineardimension ε des von der supraleitenden Schicht eingeschlossenen Raumes mindestens 1 mm sein muß, um überhaupt im Innern etwas messen zu können, würde $\alpha\varepsilon \approx 10^5$, und falls $\alpha\delta \gtrsim 1$ ist, also für Schichten von 10^{-6} cm und mehr, könnte man schreiben:

$$\frac{E_3}{E_1} \approx \frac{1}{\mathfrak{Cof}\,\alpha\delta}\,(\approx 2e^{-\alpha\delta}), \tag{23}$$

$$\frac{H_3}{H_1} \approx \frac{1}{\alpha\varepsilon}\cdot\frac{1}{\mathfrak{Sin}\,\alpha\delta}\left(\approx \frac{2}{\alpha\varepsilon}e^{-\alpha\delta}\right). \tag{24}$$

An diesen Ausdrücken ist bemerkenswert, daß sie [wie übrigens auch schon (21) und (22)] *frequenzunabhängig* sind. Innerhalb der Näherung nicht

[1]) Die Größenordnung der Felder bleibt natürlich auch bei Übergang zur Zylindersymmetrie erhalten, wenigstens solange der Zylinderradius groß gegen die Schichtdicke ist. Die den Formeln (19) und (20) entsprechenden exakten Gleichungen für Zylindersymmetrie sind wegen der darin auftretenden Zylinderfunktionen sehr unübersichtlich.

zu hoher Frequenzen (praktisch $\omega < 10^{10}$ bei cm-Dimensionen des Innenraumes) sind also die Feldstärkenverhältnisse unabhängig von der Frequenz, oder, da die Rechnung im einzelnen auch Phasengleichheit zwischen E_3 und E_1, sowie zwischen H_3 und H_1 ergibt, mit anderen Worten: die Gleichungen (21) bis (24) gelten nicht nur für sinusförmige, sondern für beliebige Zeitabhängigkeit[1]). So stellt z. B. H_3 die Endfeldstärke im Innenraum dar, wenn im Außenraum ein Magnetfeld von 0 auf H_1 einmalig eingeschaltet wird, während sich dieses Innenfeld nach der älteren Theorie des „vollkommenen Leiters" natürlich zu Null ergeben würde.

Der sehr kleine Faktor ω/ω_0, der bei der fortschreitenden Welle [Gleichung (13)] den Effekt unmeßbar machte, tritt hier nicht auf. Dagegen steht in (24) leider der ebenfalls kleine Faktor $1/\alpha\varepsilon$, der verursacht, daß — immer unter der Annahme $N \approx 10^{23}$ — selbst bei $\delta = 10^{-6}$ cm und $\varepsilon = 1$ mm H_3 nur $= 10^{-5}\ H_1$ würde, also sicher nicht meßbar. In Gleichung (23) steht zwar dieser Faktor nicht. Aber die induzierten elektrischen Felder sind bei mäßigen Frequenzen so schwach, daß hier wohl erst recht nichts zu messen ist.

Zum Schluß soll jedoch noch untersucht werden, welche *Grenzaussage* über N wenigstens man aus der Unmeßbarkeit von H_3/H_1 gewinnen könnte. Setzen wir $\delta \approx 10^{-6}$ cm, $\varepsilon \approx 10^{-1}$ cm voraus, und H_3/H_1 als meßbar, wenn es wenigstens 10^{-2} beträgt, so würde aus dem experimentellen Befunde

$$\frac{H_3}{H_1} < 10^{-2},$$

aus Gleichung (24) folgen:

$$\alpha > 3 \cdot 10^4$$

oder mit (9) und (11)

$$N > 2 \cdot 10^{20}.$$

Es scheint nun nicht von vornherein so völlig ausgeschlossen, daß N bei der Supraleitung überhaupt oder bei *gewissen* Supraleitern auch *kleiner* als $2 \cdot 10^{20}$ (dies ist $^1/_{500} - ^1/_{100}$ der Normalzahl) sein könnte und damit der Effekt nach Gleichung (24) meßbar würde. Der Trägheitseffekt der Elektronen im Supraleiter, der in Gleichung (24) zum Ausdruck kommt, hat eben vor anderen Trägheitseffekten — z. B. dem beim plötzlichen Anhalten

[1]) Falls man nur auf diese Näherung Wert legt, kann man sie natürlich direkt aus den Maxwellschen Gleichungen viel einfacher erhalten, wenn man in ihnen den Verschiebungsstrom vernachlässigt und die Elektronenträgheit dadurch berücksichtigt, daß man die Gleichung: $\mathfrak{E} = \sigma j$ *nicht* durch $\mathfrak{E} = 0$, sondern durch $\mathfrak{E} = \frac{m}{e^2 N} \frac{\partial j}{\partial t}$ ersetzt.

eines rasch rotierenden supraleitenden Ringes[1]) — den Vorteil, daß er mit abnehmendem N *größer* wird, und deswegen als einziger bei *negativem* Versuchsergebnis geeignet ist, eine *untere* Grenze für N zu liefern. Der Versuch, das Eindringen eines im Außenraum eingeschalteten Magnetfeldes in einen von einer dünnen supraleitenden Schicht eingeschlossenen Raum zu messen, wäre also trotz der geschilderten Schwierigkeiten interessant genug, um die Ausführung zu lohnen.

Nachtrag bei der Korrektur. In der Grundgleichung (1), auf der alle weiteren Rechnungen aufgebaut sind, steckt die Annahme, daß Dielektrizitätskonstante und Permeabilität des betrachteten Mediums den Vakuumwert haben, also $\varepsilon = 1$ und $\mu = 1$ ist. Anders ausgedrückt: es werden nur *die* Elektronen in ihrer Wechselwirkung mit dem Feld berücksichtigt, die den makroskopischen Leitungsstrom bzw. Supraleitungsstrom tragen.

Die neuen von W. Meissner[2]) aufgefundenen Effekte bei Eintritt der Supraleitfähigkeit weisen aber darauf hin, daß mindestens bei Eintritt der Supraleitfähigkeit durch Abkühlen im konstanten Magnetfeld Erscheinungen vorhanden sind, die sich nach den bisherigen Anschauungen nicht deuten lassen, was Meissner zu der Vermutung führte, daß bei Unterschreitung des Sprungpunktes (mit oder ohne Magnetfeld) *spontan* mikroskopische geschlossene Ströme entstehen, die dann durch ihre Wechselwirkung mit einem neu hinzukommenden Magnetfelde zu einer scheinbaren Verminderung der Permeabilität, eventuell bis auf $\mu = 0$ herab, Anlaß geben.

Es ist nun trotzdem sehr wohl denkbar, daß in dem Falle, für den meine Berechnungen gelten sollen, nämlich bei einem *zuerst* feldfrei bis auf eine genügend tief unter dem Sprungpunkt liegende Temperatur abgekühlten Supraleiter, der *dann* bei konstanter Temperatur veränderlichen Feldern ausgesetzt wird, daß in diesem Falle überhaupt keine Permeabilitätsverminderung auftritt, und die abgeleiteten Ergebnisse völlig richtig sind.

Da aber auch die andere Möglichkeit — Verminderung der Permeabilität, eventuell bis auf $\mu = 0$ — nicht von vornherein auszuschließen ist, ist es von Interesse, die wichtigsten Ergebnisse der vorstehenden Arbeit auch für allgemeines μ anzugeben. Das π^2 der Formel (1) würde dann einfach μ-mal so groß ausfallen, der „Absorptionskoeffizient" also $\alpha\sqrt{\mu}$

[1]) Dieser Effekt wurde von Meissner und Grassmann durchgerechnet und als viel zu klein zur Messung gefunden. Die Kenntnis der nicht veröffentlichten Berechnung verdanke ich der freundlichen Mitteilung von Herrn Oberregierungsrat Dr. Meissner. Später haben dann auch Becker, Heller und Sauter (l. c.) den Effekt behandelt. — [2]) W. Meissner u. R. Ochsenfeld, Naturwissensch. **21**, 787, 1933.

statt α werden, wenn wie bisher α durch Gleichung (11) gegeben sein soll. Etwas verwickelter — wegen der hier eingehenden Grenzbedingungen — wird der Einfluß des μ in den folgenden Abschnitten. Die besonders wichtige Gleichung (22) z. B. wird für allgemeines μ:

$$\frac{H_3}{H_1} = \frac{1}{\frac{\alpha c}{\omega\sqrt{\mu}} \operatorname{tg}\frac{\omega}{c}\varepsilon \operatorname{Sin}\sqrt{\mu}\alpha\delta + \operatorname{Cof}\sqrt{\mu}\alpha\delta}.$$

Im Grenzfall $\mu = 0$ wird dies:

$$\frac{H_3}{H_1} = \frac{1}{\frac{\alpha c}{\omega}\alpha\delta \operatorname{tg}\frac{\omega}{c}\varepsilon + 1}$$

und für $\frac{\omega}{c}\varepsilon \ll 1$:

$$\frac{H_3}{H_1} = \frac{1}{\alpha\varepsilon\cdot\alpha\delta + 1},$$

was für kleines α mit (22) identisch ist.

Es zeigt sich also, daß das Eindringen eines zeitlich veränderlichen Magnetfeldes in einen durch eine dünne supraleitende Hülle abgeschirmten Raum in der Grenze sehr dünner Schichten unabhängig wird von der Permeabilität, bis zum Wert $\mu = 0$ herunter.

So bleibt auch der Schluß aus der Unmeßbarkeit von H_3/H_1 auf eine untere Grenze von $\approx 2\cdot 10^{20}$ für N für alle μ-Werte zwischen 0 und 1 größenordnungsmäßig gültig. Unter N ist dabei nur die Anzahl derjenigen Elektronen pro cm^3 zu verstehen, die zu den makroskopischen Supraleitungsströmen beitragen.

Es ist klar, daß diese Art der Behandlung nicht streng ist, da ja die übrigen Elektronen, die die Herabsetzung der Permeabilität bewirken würden, *auch* Trägheitserscheinungen zeigen müßten, die hier vernachlässigt sind. Für eine strengere Behandlung müßte man aber mehr ins Einzelne gehende Vorstellungen über die Bewegung dieser Elektronen besitzen, die vorläufig noch völlig fehlen.

Stuttgart, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, physikalisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

Weitere Versuche mit Neutronen.

Von **L. Meitner** und **K. Philipp** in Berlin-Dahlem.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. Dezember 1933.)

Es wird über Versuche mit Berylliumneutronen berichtet, die in der Wilson-Kammer mit verschiedener Gasfüllung ausgeführt worden sind.

Die Frage nach dem Wechselwirkungsgesetz zwischen dem Neutron und einem anderen Atomkern ist von prinzipieller Wichtigkeit. Experimentell kann man zu ihrer Lösung einen Beitrag liefern, wenn man versucht, die Winkelverteilung bei Zusammenstößen Neutron—Proton (oder andere Kerne), sowie den wirksamen Querschnitt solcher Zusammenstöße zu bestimmen.

Das letztere Problem haben wir an einer nicht sehr großen Anzahl von Protonenstrahlen, die von inhomogenen Berylliumneutronen ausgelöst waren, schon vor längerer Zeit[1]) studiert und als Radius des Wirkungsquerschnittes $\varrho = 8 \cdot 10^{-13}$ cm erhalten.

Wir haben jetzt an zahlreichen unter verschiedenen Bedingungen mit Berylliumneutronen erhaltenen Kernstrahlen vor allem die Winkelverteilung für Stöße Neutron—Proton, ferner das Geschwindigkeitsspektrum der in dicken Berylliumschichten ausgelösten Neutronen ausgemessen und einige Zertrümmerungsprozesse quantitativ verfolgt und möchten über die erhaltenen Resultate hier kurz berichten.

1. Winkelverteilung beim Stoß Neutron—Proton.

Es wurden stereoskopische Wilson-Aufnahmen in H_2, H_2 + Argon, O_2 und N_2 durchgeführt. Die Po + Be-Quelle befand sich in einer kleinen Messinghülse, die in eine Öffnung der die Kammer nach oben abschließenden Spiegelglasplatte eingekittet werden konnte. Die in den Gasen auftretenden Kernbahnen wurden mittels Stereomikrometer auf Länge und Richtungsverteilung ausgemessen[2]).

In O_2 und N_2 treten neben den O- und N-Kernbahnen auch vereinzelt Protonenbahnen auf, die aus dem stets vorhandenen gesättigten Wasserdampf stammen und im allgemeinen natürlich viel größere Längen besitzen

[1]) L. Meitner u. K. Philipp, Naturwissensch. **20**, 929, 1932. — [2]) Herrn Prof. Lacmann, Leiter des Instituts für Photogrammetrie an der Techn. Hochschule Charlottenburg, sind wir für seine sehr wertvollen Ratschläge, die eine wesentlich verbesserte Ausmessung ermöglichten, zu großem Dank verpflichtet.

als die Bahnen der schwereren O- und N-Kerne. Um sicher zu gehen, daß nicht schwerere Kerne an Stelle von Wasserstoffkernen registriert werden, wurde folgendermaßen verfahren. Es wurde aus weiter unten angegebenen Gründen angenommen, daß die maximale Energie der Be-Neutronen zwischen 13 und $14 \cdot 10^6$ Volt liegt. Daher können N-, O- und Ar-Kerne, die *zentral* von einem Neutron maximaler Energie getroffen werden, bei unsern Versuchsbedingungen (Expansionsverhältnis und Bremsvermögen) maximale Reichweiten von bzw. 6,3, 6,0 und 3,0 mm aufweisen. Bei nicht zentralem Stoß sind die maximal möglichen Reichweiten entsprechend kleiner. Wir haben daher in den genannten Gasen nur diejenigen Kernbahnen als *H*-Bahnen aufgenommen, deren Bahnlänge die angegebenen Maximallängen deutlich überschritten und haben außerdem auch das Aussehen der Bahn als Kriterium verwendet.

Bei der Abschätzung der Genauigkeit der Winkelmessung bzw. Bestimmung des cos ist zu beachten, daß die Po-Be-Quelle eine endliche Ausdehnung von fast 1 cm^2 hatte und daher für Strahlen, die nahe der Quelle ausgelöst waren, die cos-Bestimmung besonders bei großen Stoßwinkeln (rasche Veränderlichkeit des cos) unsicher wurde. Deshalb wurden nur Bahnen von einer gewissen Minimalentfernung an berücksichtigt. Aus dem angegebenen Grund sind die cos-Messungen bei ganz großen Stoßwinkeln (70 bis 90^0) ungenauer als bei kleineren Winkeln.

Wir geben im folgenden die erhaltene Winkelverteilung für 100 Bahnen beim Stoß Proton—Neutron, und zwar bezogen auf den Raumwinkel 1 und das System, in dem der Schwerpunkt ruht. Hierfür waren die Bahnen für gleiche Intervalle von $\cos 2\vartheta$ (von $+1$ bis -1) auszuzählen, wenn ϑ den Winkel bedeutet zwischen den Bahnen des Neutrons (vor dem Stoß) und des in Bewegung gesetzten Protons. Das ist in der Tabelle 1 geschehen, wobei das gesamte $\cos 2\vartheta$-Gebiet in fünf Intervalle von je 0,4 unterteilt wurde. In den einzelnen Kolonnen sind die zu jedem Strahl zugehörigen Neutronengeschwindigkeiten angeführt.

Die Indizes [1]) bis [4]) kennzeichnen das jeweilige verwendete Füllgas (+ Wasserdampf) der Wilson-Kammer, und zwar derart, daß vom Index [1]) bis zum Index [2]) alle Strahlen in reinem Wasserstoffgas beobachtet sind, vom Index [2]) bis [3]) in Argon + Wasserstoff, [3]) bis [4]) in Stickstoff und ab [4]) in Sauerstoff.

Die Tabelle umfaßt insgesamt 100 Strahlen und läßt eine praktisch homogene Winkelverteilung erkennen. Die Abweichungen liegen durchweg innerhalb der zu erwartenden statistischen Schwankungen. Dieses Resultat macht es sehr wahrscheinlich, daß die Stöße Neutron—Proton im Schwer-

punktsystem kugelsymmetrisch verteilt sind, und zwar anscheinend sowohl für große wie für kleine Neutronengeschwindigkeiten.

Tabelle 1. Stoßwinkelverteilung beim Stoß Neutron—Proton.

$\cos 2\vartheta$	$\frac{+}{1,0-0,6}$	$\frac{+}{0,6-0,2}$	$\frac{+}{0,2-0,2}$	$\frac{-}{0,2-0,6}$	$\frac{-}{0,6-1,0}$
ϑ	$0^0-26,5^0$	$26,5^0-39,2^0$	$39,2^0-50,8^0$	$50,8^0-63,5^0$	$63,5^0-90^0$
$v_n \cdot 10^{-9}$ cm/sec	0,72 [1]	0,69 [1]	0,74 [1]	0,63 [1]	1,46 [1]
	0,84 [2]	0,92	1,12	0,83	1,79
	0,88	1,43	1,53	0,85	2,40
	1,02	> 0,63	1,75	1,08	> 2,36
	1,33	> 0,70	0,61 [2]	1,11	1,1 [2]
	1,41	> 0,74	1,01	1,23	1,44
	1,55	> 0,82	1,15	1,30	1,85
	> 1,21	> 1,11	2,07	1,38	2,0
	> 1,29	0,71 [2]	> 1,42	1,49	3,56
	> 1,31	0,91	> 1,73	> 1,95	> 2,91
	> 1,49	1,07	> 1,97	0,64 [2]	> 3,36
	> 1,51	> 0,72	> 2,00	0,83	> 3,48
	> 1,53	> 1,07	1,88 [3]	1,05	> 4,06
	> 1,98	> 1,39	0,95 [4]	1,28	4,4 [3]
	0,71 [3]	> 1,45	1,03	1,9	4,9
	1,17	> 1,62	1,07	2,68	5,0
	1,47	0,89 [4]	> 1,6	> 2,10	1,47 [4]
	> 1,27	0,92		> 2,12	2,96
	0,89 [4]	1,26		2,83 [3]	
	1,24	1,83		> 2,28	
	1,64			1,12 [4]	
				1,4	
				1,45	
				1,45	
$\Sigma =$	21	20	17	24	18

2. Die Geschwindigkeitsverteilung bei den Be-*Neutronen.*

In der Tabelle 1 ist, wie schon erwähnt, die jedem beobachteten *H*-Strahl zugehörige Neutronengeschwindigkeit angeführt. Die Berechnung erfolgte in der Weise, daß zu der gemessenen *H*-Strahlenreichweite aus den Blackettschen Messungen die zugehörige Geschwindigkeit v_H entnommen wurde. Die Geschwindigkeit des stoßenden Neutrons ergibt sich dann unter Benutzung des Stoßwinkels ϑ aus der Gleichung

$$v_n = \frac{v_H}{\cos \vartheta}. \tag{1}$$

Die Berechnung ist natürlich nur möglich für *H*-Strahlen, deren Bahn ganz innerhalb der Kammer verläuft. Läuft der Strahl aus der Kammer heraus, so ist v_n sicher größer als der aus der obigen Gleichung errechnete Wert, was in der Tabelle entsprechend angezeichnet wurde. Aus den Dimensionen der Wilson-Kammer, dem Expansionsverhältnis und dem Bremsvermögen

des jeweils verwendeten Kammergases kann man ohne weiteres angeben, von welcher Neutronengeschwindigkeit an ein *H*-Strahl bei einem bestimmten Stoßwinkel aus der Kammer herauslaufen muß. Das besagt natürlich, daß bei jedem Stoßwinkel nur bis zu bestimmten angebbaren maximalen Werten die Neutronengeschwindigkeit aus den ausgelösten *H*-Strahlen berechenbar ist. Z. B. ergibt sich, daß in unserem Argon-Wasserstoffgemisch im Winkelbereich von 0 bis 18° der maximal beobachtbare Wert $v_n = 2{,}05 \cdot 10^9$ cm/sec ist. Wie die Tabelle 1 zeigt, ist die größte in Argon-Wasserstoff im genannten Winkelbereich beobachtete Neutronengeschwindigkeit $v_n > 1{,}98 \cdot 10^9$ cm/sec. Natürlich ist im allgemeinen das Auftreten der größtmöglichen Neutronengeschwindigkeit recht unwahrscheinlich, weil sie einem direkt an dem Behälter der Quelle beginnenden, in Richtung des Durchmessers durch die Kammer laufenden *H*-Strahl entspricht. Analoge Grenzen ergeben sich für die anderen Winkelbereiche und die anderen Gase. Man hat in dieser Begrenzung eine gute Kontrollmöglichkeit der ausgeführten Rechnungen. Das Wesentliche an dieser Tatsache ist aber, daß man bei kleinen Winkeln eine scheinbare Bevorzugung der kleinen Neutronengeschwindigkeiten erhält, bzw. daß sehr viele $v_n >$ als der errechnete Wert auftreten. Die Tabelle 1 zeigt dies auch sehr deutlich. In den ersten beiden Kolonnen hat fast die Hälfte aller Strahlen ein $v_n >$ als der angegebene Wert, in den folgenden Kolonnen nur etwa ein Drittel. Das Herauslaufen der schnellen *H*-Strahlen aus der Kammer bringt jedoch keinen wirklichen Fehler in die Messungen. Anders liegt es dagegen mit der Tatsache, daß Strahlen, deren Bahn unterhalb einer gewissen Länge liegt, nicht mehr erfaßbar sind. Aus der Gleichung (1) folgt, daß bei angegebenem v_n die Geschwindigkeit v_H und damit die Reichweite R_H um so kleiner wird, je größer der Stoßwinkel ist. Daher können bei großen Winkeln kleine Neutronengeschwindigkeiten so kurze *H*-Bahnen bedingen, daß diese sich der Beobachtung entziehen. Dadurch werden unter großen Winkeln etwas zu wenig Teilchen gezählt.

Nach den eben gemachten Darlegungen ist es also ganz selbstverständlich, daß wir bei kleinen Stoßwinkeln nur die kleineren Neutronengeschwindigkeiten bzw. nur *untere* Grenzen für die größeren Geschwindigkeiten erhalten und die großen Neutronengeschwindigkeiten nur bei großen Winkeln direkt erkennbar werden. Das entspricht auch durchaus den experimentellen Befunden, wie die Tabelle 2 erkennen läßt, in der die beobachteten v_n-Werte in Intervalle von $0{,}5 \cdot 10^9$ cm/sec unterteilt und zu jedem v_n-Wert der zugehörige Stoßwinkel eingetragen ist. Hier sind natürlich nur die Werte eingetragen, die aus ganz in der Kammer verlaufenden *H*-Strahlen gewonnen sind. Die Werte für die herauslaufenden *H*-Strahlen sind gesondert zusammengestellt.

Die Tabelle 2 zeigt, daß Neutronengeschwindigkeiten unter $1 \cdot 10^9$ cm pro Sekunde bis zu $\vartheta = 61^0$ auftreten, und zwar in der Zahl 2 bis 5 in den einzelnen Kolonnen, im Gebiet 64 bis 90^0 aber fehlen, weil hier die zugehörigen Bahnen zu kurz werden, um beobachtbar zu sein. Daß die großen v-Werte nur für den Bereich von 70 bis 90^0 auftreten, entspricht dem Umstand, daß cos ϑ von $\vartheta = 0$ bis $\vartheta = 70^0$ nicht ganz auf $^1/_3$ seines Wertes sinkt, von 70 bis 89^0 aber auf $^1/_{20}$. Die rasche Veränderlichkeit des cos in diesem Gebiet bedeutet natürlich auch eine größere Unsicherheit in der Bestimmung der zugehörigen v_n-Werte.

3. *Maximale Energiewerte der* Be-*Neutronen.*

In der erhaltenen Geschwindigkeitsverteilung wollen wir zunächst die Maximalwerte betrachten. Die größte beobachtete Neutronengeschwindigkeit beträgt rund $5 \cdot 10^9$ cm/sec, was einer Energie von $13 \cdot 10^6$ Volt entspricht. Dieser Wert ist erheblich höher als die ursprünglich von Chadwick[1]) bzw. I. Curie und F. Joliot angegegebenen Höchstwerte für die Energie der Berylliumneutronen. Dabei ist zu bemerken, daß bei den von uns herangezogenen Messungen die Ausdehnung der Neutronenquelle berücksichtigt und der kleinste mit der Quelle vereinbare Winkel zugrunde gelegt wurde, so daß die wahren Werte eventuell noch etwas höher liegen könnten. Diese Werte finden noch eine Stütze in Ergebnissen, die wir bei Zertrümmerungsprozessen in N_2 und O_2 beobachtet haben, wobei zweimal Neutronenenergien von $14 \cdot 10^6$ Volt und einmal von $13{,}6 \cdot 10^6$ Volt auftraten.

Wir glauben daher, daß die maximale Energie der Berylliumneutronen bei Auslösung durch Polonium-α-Strahlen bei 13 bis $14 \cdot 10^6$ Volt liegen muß. Das stimmt auch gut mit Ergebnissen, die W. Harkins[2]) erhalten hat bei Zertrümmerungsprozessen durch Berylliumneutronen, die durch RaC′- bzw. ThC′-α-Strahlen angeregt waren. Dieser maximale Wert ist von Bedeutung für die Energiebilanz des Anregungsprozesses von Neutronen aus Beryllium und liefert eine obere Grenze für die Masse des Neutrons. Wir werden auf diese Frage noch zurückkommen.

4. *Kleinste beobachtete Neutronengeschwindigkeit.*

Die kleinste Neutronengeschwindigkeit beträgt, wie die Tabelle 2 zeigt, $0{,}61 \cdot 10^9$ cm/sec, entsprechend einer Energie von 195000 Volt. In *reinem*

[1]) In einer eben erschienenen Bakerian-Lecture [Proc. Roy. Soc. London (A) **142**, 1, 1933) gibt J. Chadwick an, daß die Maximalenergie der Be-Neutronen bis zu $12 \cdot 10^6$ Volt gehen könnte. — [2]) W. D. Harkins, Phys. Rev. **43**, 362, 1933; W. D. Harkins, D. M. Gans u. H. W. Newson, ebenda **44**, 59, 1933.

Tabelle 2. Geschwindigkeitsverteilung der Neutronen in 10^9 cm/sec (Stoß Neutron–Proton).

Die Spalten enthalten die zugehörigen Stoßwinkel.

0 – 0,5	0,5 – 1,0	1,0 – 1,5	1,5 – 2,0	2,0 – 2,5	2,5 – 3,0	3,0 – 3,5	3,5 – 4,0	4,0 – 4,5	4,5 – 5,0
	20° [1]	32° [1]	43° [1]	69° [1]	58° [2]		75° [2]	74° [3]	80° [3]
	30°	41°	46°	42° [2]	60° [3]				81°
	36°	51°	69°	79°	77° [4]				
	45°	60°	14° [2]						
	55°	60°	62°						
	59°	61°	72°						
	60°	62°	49° [3]						
	12° [2]	63°	28° [4]						
	26°	65°							
	28°	15° [2]							
	38°	19°							
	40°	21°							
	59°	32°							
	61°	42°							
	20° [3]	45°							
	24° [4]	52°							
	27°	53°							
	36°	69°							
	46°	74°							
		21° [3]							
		25°							
		24° [4]							
		32°							
		42°							
		43°							
		57°							
		60°							
		61°							
		62°							
		65°							

Mindestgeschwindigkeit von Neutronen für die aus der Wilson-Kammer herauslaufenden H-Strahlen.

0 – 0,5	0,5 – 1,0	1,0 – 1,5	1,5 – 2,0	2,0 – 2,5	2,5 – 3,0	3,0 – 3,5	3,5 – 4,0	4,0 – 4,5	4,5 – 5,0
	28° [1]	36° [1]	62° [1]	65° [1]	70° [2]	69° [2]		62° [2]	
	30°	19° [2]	7° [2]	47° [2]		72°			
	36°	21°	20°	52°					
	37°	22°	21°	52°					
	30° [2]	25°	34°	60° [3]					
		34°	40°						
		34°	41°						
		39°	44°						
		53°							
		14° [3]							

Wasserstoff war der kleinste beobachtete v_n-Wert $0{,}63 \cdot 10^9$ ($E_n = 2{,}05$ 10^6 Volt). Das zugehörige Rückstoßproton hatte in der Kammer eine Reichweite von 3,4 mm, also auf Normalluft bezogen eine Reichweite von 0,87 mm, der nach Blackett[1]) eine Geschwindigkeit $v_H = 0{,}32$ $\cdot 10^9$ cm/sec und eine Energie von 55000 Volt entspricht. P. Auger und G. Monod-Herzen[2]) hatten in ihren Versuchen ebenfalls sehr kurze Bahnen bei Rückstoßprotonen beobachtet und geschlossen, daß auch Neutronen von so kleiner Energie, wie sie diese Protonen besitzen, vorhanden seien. Wir haben bei der genauen Ausmessung der Längen und Stoßwinkel keine Neutronengeschwindigkeit unter 190000 Volt beobachtet.

Auffallend ist das häufige Auftreten kleiner Neutronengeschwindigkeiten im Gebiet von 0,19 bis $1{,}9 \cdot 10^6$ Volt. Von den ausgemessenen 100 Protonenbahnen entsprechen 55 Bahnen Neutronenenergien unter $1{,}9 \cdot 10^6$ Volt, also relativ kleinen Energien. Diese große Anzahl langsamer Neutronen kann sicher nicht durch diffundierte Neutronen vorgetäuscht sein. Das beweist schon das Vorhandensein der kugelsymmetrischen Stoßwinkelverteilung im Schwerpunktssystem, die durch diffundierte Neutronen gestört werden müßte. Außerdem haben wir durch direkte Diffusionsversuche festgestellt, daß bei unserer Anordnung, bei der die Neutronenquelle sich *innerhalb* der Kammer befand, wenn überhaupt, so nur ein sehr geringer Teil diffundierter Neutronen auftreten kann (Größenordnung 10%). Das Überwiegen langsamer Neutronen bei unseren Versuchen berechtigt aber nicht zu dem Schluß, daß auch in dem primären Neutronenspektrum des Berylliums die kleinen Geschwindigkeiten vorherrschend sind. Denn der Wirkungsquerschnitt des Stoßes Neutron—Proton kann erheblich von der Geschwindigkeit des Neutrons abhängen und aus diesem Grunde viel mehr Protonen ergeben, die zu kleinen Neutronengeschwindigkeiten gehören.

Bei der geringen Zahl von ausgemessenen Bahnen und der nicht sehr großen Meßgenauigkeit ist es nicht möglich, etwas über etwa vorhandene Geschwindigkeits*gruppen* auszusagen. Außerdem ist noch folgender Umstand zu berücksichtigen. Die Energie der Polonium-α-Strahlen mit $5{,}2 \cdot 10^6$ Volt ist sicher größer als die Potentialschwelle des Berylliums. Aus der Anregungskurve von Bernardini[3]) für sehr dünne Be-Schichten folgt, daß die Schwelle bei etwa 3,5 bis $3{,}7 \cdot 10^6$ Volt liegen muß. Die α-Strahlen mit größerer Energie E_α, als dieser Schwelle entspricht, werden

---

[1]) P. M. S. Blackett u. D. S. Lees, Proc. Roy. Soc. London (A) **134**, 658, 1931; P. M. S. Blackett, ebenda **135**, 132, 1932. — [2]) P. Auger u. G. Monod-Herzen, C. R. **196**, 1102, 1933. — [3]) G. Bernardini, ZS. f. Phys. **85**, 555, 1933.

Neutronen mit kontinuierlich verteilten Energien erregen, entsprechend der Gleichung

$$E_n = E_a + V_a - V_n - h\nu_\gamma, \tag{2}$$

wenn V_a und V_n die Bindungs- bzw. Ablösungsenergie des α-Teilchens und Neutrons im Kern und $h\nu_\gamma$ die Energie eines etwa gleichzeitig emittierten γ-Quants bezeichnet. Die Tatsache, daß neben der maximalen Energie von $E_n = 13 \cdot 10^6$ Volt auch relativ viele kleine E_n-Werte beobachtet werden, beweist, daß häufig eine sehr energiereiche γ-Strahlung emittiert wird, deren Energie bis zu $7{,}3 \cdot 10^6$ Volt reichen muß. Diese Strahlung ist offenbar die von Bothe und Becker[1]) seinerzeit entdeckte γ-Strahlung, die den Ausgangspunkt für die Auffindung des Neutrons bildete. Für diese γ-Strahlung kann auf die hier angegebene Weise eine obere Energiegrenze erschlossen werden. Diese Grenze findet eine Stütze in den Messungen von P. Auger[2]), der bei Magnetfeldaufnahmen in der Wilson-Kammer von der Berylliumstrahlung Elektronen bis zu $6{,}5 \cdot 10^6$ Volt Energie fand.

Die Gleichung (2) zeigt, daß, wenn, wie es wahrscheinlich ist, bei Emission eines Neutrons maximaler Energie keine gleichzeitige Emission von γ-Strahlen stattfindet, sich die Größe $V_a - V_n$ zu etwa $7{,}7 \cdot 10^6$ Volt ergibt. Das besagt, daß die Bindungsenergie des α-Teilchens größer als $7{,}7 \cdot 10^6$ Volt sein, der Massendefekt des α-Teilchens beim Einfangen also mindestens 0,008 Atomgewichtseinheiten betragen muß. Da hierbei aus dem wenig stabilen Be^9 das sehr stabile C^{12} entsteht, so ist dieser große Massendefekt nicht unwahrscheinlich. In Zusammenhang damit wäre auch der experimentelle Befund von I. Curie und F. Joliot[3]) verständlich, daß beim Be im Gegensatz zu B keine untere Grenze für die α-Strahlenenergie existiere, die noch zertrümmernd wirken kann. Das α-Teilchen braucht eben seine Energie nur, um das Coulombsche Abstoßungsfeld des Kerns zu überwinden, d. h. um eine endliche Wahrscheinlichkeit zu haben, in den Kern zu gelangen.

Man kann noch versuchen, aus der Anregungskurve der Be-Neutronen auf etwaige Gruppen im Energiespektrum der Neutronen zu schließen. Nach Bernardini existiert eine Resonanzgruppe der Neutronen für eine anregende Energie der α-Strahlen von rund $2{,}65 \cdot 10^6$ Volt. Diese Energie ist um $2{,}6 \cdot 10^6$ Volt kleiner als die maximale Energie der Polonium-α-Strahlen, und es wäre zu erwarten, daß auch die zugehörige maximale Neutronenenergie um diesen Betrag kleiner ist als der gefundene Höchstwert von 13 bis $14 \cdot 10^6$ Volt. Tatsächlich treten in den Rückstoßstrahlen

[1]) W. Bothe u. H. Becker, Naturwissensch. **18**, 705, 1930. — [2]) P. Auger, C. R. **194**, 877, 1932. — [3]) I. Curie u. F. Joliot, Journ. de phys. et le Radium **4**, 278, 1933.

viermal Geschwindigkeiten auf, die einer solchen Energie von 10 bis 11 Millionen Volt entsprechen. Aber unsere Kenntnisse vom begleitenden γ-Strahlspektrum sind viel zu unsicher, um hieran Schlüsse zu knüpfen.

5. Stoß: Neutron—Stickstoffkern.

Wir haben außer dem Stoß Neutron—Proton auch den Stoß Neutron—Stickstoffkern untersucht und auch hier durch Längen- und Winkelmessungen an 46 Bahnen die wirksamen Neutronengeschwindigkeiten festgestellt. Die Berechnung erfolgte hier wieder in der Weise, daß zu der gemessenen Reichweite des Stickstoffkerns aus den Blackettschen Kurven die zugehörige Geschwindigkeit v_N entnommen und die Neutronengeschwindigkeit v_n unter Benutzung des Stoßwinkels ϑ aus der Gleichung berechnet wurde:

$$v_n = \frac{15}{2} \frac{v_N}{\cos \vartheta}. \tag{3}$$

Da die Blackettsche Zuordnung von Reichweite und Geschwindigkeit für die Stickstoffkerne unsicherer ist als bei Wasserstoffstrahlen, so sind natürlich auch die so erhaltenen v_n-Werte entsprechend unsicherer. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß Bahnen der Stickstoffkerne unterhalb 0,45 mm nicht mehr einwandfrei festgestellt werden konnten, so daß die kleinste bei zentralem Stoß von uns feststellbare Neutronengeschwindigkeit $0{,}67 \cdot 10^9$ cm/sec ist. Das ist nur wenig größer als die kleinste im Stoß Neutron—Proton gefundene Neutronengeschwindigkeit.

Beobachtet wurde aus den Stickstoffmessungen als kleinster Wert $v_n = 0{,}74 \cdot 10^9$ cm. Es ist daher wahrscheinlich, daß im Stickstoff ein Teil von Zusammenstößen, die kleinen Neutronengeschwindigkeiten entsprechen, nicht registriert wurden. Dem entspricht wohl der Umstand, daß hier von 46 Bahnen nur 19 Neutronenenergien unter $2 \cdot 10^6$ Volt besitzen und daß $v_n < 1 \cdot 10^9$ nur bis zu Stoßwinkeln von 50^0 beobachtet wurde. Daher ist die Zahl der unter großen Winkeln festgestellten Stickstoffkerne sicher zu klein. Außerdem treten hier schon bei kleinen Stoßwinkeln große Neutronengeschwindigkeiten auf, weil die Stickstoffbahnen selbst für die maximale Neutronengeschwindigkeit und zentralen Stoß nur eine Reichweite (bei unserem Expansionsverhältnis) von 6,6 mm haben und daher immer innerhalb der Kammer verlaufen.

Die bei diesen Versuchen beobachtete maximale Neutronengeschwindigkeit betrug $5 \cdot 10^9$ cm/sec, entsprechend einer Energie von $13 \cdot 10^6$ Volt.

Die Tabelle 3 gibt die erhaltenen Resultate wieder. Bei den drei mit einem Fragezeichen versehenen Werten ist es zweifelhaft, ob die beobachtete Bahn nicht vielleicht von einem Proton herrührt.

Tabelle 3. Geschwindigkeitsverteilung der Neutronen in 10^9 cm/sec (Stoß Neutron—Stickstoffkern).
Die Spalten enthalten die zugehörigen Stoßwinkel.

0 – 0,5	0,5 – 1,0	1,0 – 1,5	1,5 – 2,0	2,0 – 2,5	2,5 – 3,0	3,0 – 3,5	3,5 – 4,0	4,0 – 4,5	4,5 – 5,0
	17°	8°	6°	18°	22°	23°	27°	14°	57°
	22°	13°	14°	32°	29°	31°?	43°	33°	68°
	23°	29°	20°	39°	39°	50°?	55°	37°	
	27°	32°	39°	58°	41°		71°	58°?	
	46°	35°	41°		43°			68°	
		41°	44°		58°			75°	
			52°		69°				
			57°		72°				

Die v_n-Werte sind wie in Tabelle 2 in Intervalle von $0{,}5 \cdot 10^9$ cm/sec unterteilt, und zu jedem v_n-Wert ist der zugehörige Stoßwinkel ϑ eingetragen.

Aus den oben dargelegten Gründen ist zu erwarten, daß während beim Stoß Neutron—Proton die Beobachtung in der Wilson-Kammer die kleinen Neutronengeschwindigkeiten bevorzugt (ganz abgesehen von der Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts von der Geschwindigkeit), beim Stoß Neutron—Stickstoff die größeren Geschwindigkeiten bevorzugt werden. Ein Vergleich der Tabellen 2 und 3 läßt dies auch sehr deutlich erkennen. Noch besser tritt dies in der Fig. 1 hervor, in der die „Reichweitekurve" der Stickstoffkerne in der üblichen Weise eingetragen ist. Die Abszisse gibt die auf Normalluft reduzierten gemessenen Reichweiten der Stickstoffkerne in Millimeter an, die Ordinate die Zahl der Kerne, deren Reichweite gleich oder größer als die zugehörige Abszisse ist. Die Kurve scheint im Gebiet der kleinen Reichweiten von etwa 0,5 mm ab konstant zu werden und täuscht so das Vorhandensein einer homogenen Reichweitegruppe vor. In Wirklichkeit können eben kleinere Reichweiten in der Wilson-Kammer bei dem von uns verwendeten Druck nicht mehr einwandfrei festgestellt werden. Die maximal gefundene Reichweite von 4,2 mm stimmt gut mit neueren Resultaten von Feather, in der frühere Messungen etwas umgerechnet wurden[1]).

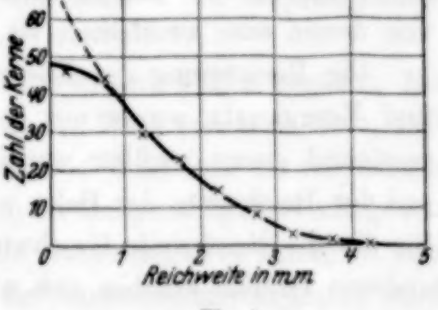


Fig. 1.

Man kann also auf diese Weise sicher nicht die wahre Intensitätsverteilung des Neutronengeschwindigkeitsspektrums erhalten, sondern nur das Vorhandensein einer oberen und vielleicht auch unteren Grenze feststellen.

[1]) N. Feather, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 709, 1932; **142**, 693, 1933.

In der Tabelle 4 ist wieder die beobachtete Winkelverteilung für den Stoß Neutron—Stickstoffkern in gleicher Weise wie in Tabelle 1 für den Stoß Neutron—Proton zusammengestellt.

Tabelle 4. Stoßwinkelverteilung beim Stoß Neutron—Stickstoffkern.

$\cos 2\vartheta$	$\overset{+}{1,0-0,6}$	$\overset{+}{0,6-0,2}$	$\overset{+}{0,2-0,2}$	$\overset{-}{0,2-0,6}$	$\overset{-}{0,6-1,0}$
ϑ	$0^0-26,5^0$	$26,5^0-39,2^0$	$39,2^0-50,8^0$	$50,8^0-63,5^0$	$63,5^0-90^0$
$v_n \cdot 10^{-9}$ cm/sec	0,74	0,93	0,99	1,87	2,73
	0,86	1,19	1,40	1,87	2,87
	0,92	1,2	1,57	2,33	3,56
	1,23	1,39	1,62	2,76	4,29
	1,44	2,12	1,78	3,96	4,35
	1,51	2,12	2,64	4,5	5,02
	1,63	2,57	2,66	5,0	
	1,81	2,88	3,28		
	2,47	3,42	3,73		
	2,9	3,84			
	3,13	4,02			
	4,1	4,16			
$\Sigma =$	12	12	9	7	6

Entsprechend der kleineren Anzahl ausgemessener Bahnen sind die Schwankungen in den einzelnen Winkelbereichen größer, und die größeren Winkel weisen kleinere Zahlen auf, weil, wie schon auseinandergesetzt wurde, bei großen Stoßwinkeln ein Teil der Stickstoffbahnen zu kurz wird und sich daher der Beobachtung entzieht. Die Verteilung ist auch hier wohl kugelsymmetrisch im Schwerpunktsystem.

6. Zertrümmerungsprozesse durch Neutronen.

Es wurden in Stickstoff bei 175 Aufnahmen neun Zertrümmerungen, in Sauerstoff bei 420 Aufnahmen sechs Zertrümmerungen festgestellt, von denen eine zweifelhaft ist.

Die Berechnung der Energiebilanz bei diesen Prozessen aus Impuls- und Energiesatz wurde nur für die Fälle durchgeführt, wo die Winkel genügend genau meßbar waren. Die Bestimmung der Geschwindigkeit aus der Reichweite der Bahn wurde nur für die α-Strahlbahnen gemacht, für die die Reichweite-Geschwindigkeitsbeziehung gut gesichert ist. Alle anderen Größen ergeben sich aus den Winkelmessungen unter Zugrundelegung von Impuls- und Energiesatz. Der Nachweis, daß Neutron, entstandener Kern und das herausgeworfene α-Teilchen in derselben Ebene verlaufen, wird durch die Prüfung erbracht, ob die Winkelsumme der drei zugehörigen Bahnen gleich 360^0 ist. Die Resultate sind in den nachstehenden Tabellen zusammengestellt.

Stickstoffzertrümmerungen.

Prozeß: $N^{14} + n^1 \rightarrow B^{11} + He^4$,

Energiebilanz: $m_N + m_n + \frac{E_n}{c^2} = m_B + m_{He} + \frac{E_B}{c^2} + \frac{E_a}{c^2} \pm \frac{E}{c^2}$

Winkelsumme	Energie des Neutrons	Energie des α-Strahls
$\Sigma = 353^0\,59'$	$E_n = 4{,}60 \cdot 10^6$ Volt	$E_a = 2{,}49 \cdot 10^6$ Volt
$360^0\,10'$	$E_n = 2{,}52 \cdot 10^6$ Volt	$E_a = 1{,}55 \cdot 10^6$ Volt
$359^0\,43'$	$E_n = 13{,}65 \cdot 10^6$ Volt	$E_a = 5{,}25 \cdot 10^6$ Volt
$359^0\,49'$	$E_n = 4{,}95 \cdot 10^6$ Volt	$E_a = 2{,}55 \cdot 10^6$ Volt

Winkelsumme	Energie des Kerns	Energietönung
$\Sigma = 353^0\,59'$	$E_B = 1{,}17 \cdot 10^6$ Volt	$E = -0{,}94 \cdot 10^6$ Volt
$360^0\,10'$	$E_B = 1{,}02 \cdot 10^6$ Volt	$(E = +0{,}070 \cdot 10^6$ Volt)
$359^0\,43'$	$E_B = 2{,}74 \cdot 10^6$ Volt	$E = -5{,}66 \cdot 10^6$ Volt
$359^0\,49'$	$E_B = 1{,}69 \cdot 10^6$ Volt	$E = -0{,}71 \cdot 10^6$ Volt

Sauerstoffzertrümmerungen. Prozeß: $O^{16} + n^1 \rightarrow C^{13} + He^4$

Winkelsumme	Energie des Neutrons	Energie des α-Strahls
$357^0\,5'$	$E_n = 14{,}0 \cdot 10^6$ Volt	$E_a = 4{,}2 \cdot 10^6$ Volt
$359^0\,8'$	$E_n = 14{,}5 \cdot 10^6$ Volt	$E_a = 3{,}04 \cdot 10^6$ Volt

Winkelsumme	Energie des Kerns	Energietönung
$357^0\,5'$	$E_c = 4{,}32 \cdot 10^6$ Volt	$E = -5{,}48 \cdot 10^6$ Volt
$359^0\,8'$	$E_c = 1{,}46 \cdot 10^6$ Volt	$E = -10 \cdot 10^6$ Volt

Je nachdem, ob E positiv oder negativ ist, wird bei dem Prozeß Energie (in Form von γ-Strahlung) frei oder aus den Massen der ursprünglichen Kerne verbraucht.

Wie die voranstehende Tabelle zeigt, ist E in drei Fällen negativ. Im vierten Falle, wo E positiv herauskommt, ist der Wert von E so klein, daß die Vermutung naheliegt, daß hier praktisch $E = 0$ ist und der scheinbare positive Wert vielleicht nur durch die Grenzen der Meßgenauigkeit bedingt ist.

Bei der Zertrümmerung des Sauerstoffs treten negative Energien von beträchtlicher Größe auf. Bei beiden Zertrümmerungsvorgängen sind Neutronen von 13 bis $14 \cdot 10^6$ Volt Energie wirksam, was mit den Maximalenergien der Be-Neutronen übereinstimmt, wie sie aus den Rückstoßstrahlen in Wasserstoff und Stickstoff gefunden worden waren. Beim Stickstoff kann schon ein Neutron von der Energie $E_n = 2{,}52 \cdot 10^6$ Volt zertrümmernd wirken und diese ganze Energie erscheint praktisch wieder

in der kinetischen Energie des entstandenen B-Kerns und des herausgeworfenen α-Teilchens. Das besagt, daß für den Prozeß $N^{14} + n^1 \rightarrow B^{11} + He^4$ kein Energieaufwand nötig ist.

Daher ist es berechtigt, die beobachteten negativen E-Werte als Energie einer bei der Zertrümmerung des Stickstoffs auftretenden γ-Strahlung zu deuten. D. h., daß in diesen Fällen der entstehende Borkern sicher im angeregten Zustand ist und daß mindestens zwei Anregungsniveaus des Bors existieren, eines zwischen 0,7 bis $1{,}10^6$ und eines zwischen 5 bis $6 \cdot 10^6$ Volt. Daß dieses letztere Niveau größerer Energie entspricht als die Gamowsche Potentialschwelle des Bors besitzt, bedeutet keine prinzipielle Schwierigkeit. Ein genaueres Studium der Stickstoffzertrümmerung kann jedenfalls zu einer Feststellung des Anregungsniveaus des Bors führen, in ähnlicher Weise, wie aus Dissoziationsenergien von Molekülen die Anregungszustände der dissoziierten Atome erschlossen werden können.

Beim Sauerstoff ist dies vorläufig nicht möglich, weil die Masse von C^{13} nicht bekannt ist. Immerhin läßt sich aus den beiden in der Tabelle verzeichneten Energietönungen vermuten, daß C^{13} ein Anregungsniveau von etwa $4{,}5 \cdot 10^6$ Volt Energie besitzt.

7. *Die Masse des Neutrons.*

Die Masse des Neutrons ist von Chadwick[1]) aus dem Prozeß $B^{11} + He^4 \rightarrow N^{14} + n^1$ dadurch bestimmt worden, daß die maximale Energie der Borneutronen aus den aus Paraffin ausgelösten Protonenstrahlen erschlossen wurde. Unter Benutzung der Astonschen Werte für B und He erhielt Chadwick für die Masse des Neutrons $m_n = 1{,}0067$.

Wir können hier dieselbe Rechnung für den Prozeß $Be^9 + He^4 \rightarrow C^{12} + n^1$ durchführen, da wir ja weiter oben bei Anregung durch die Polonium-α-Strahlen von $5{,}25 \cdot 10^6$ Volt Energie die Maximalenergie der Be-Neutronen zu 13 bis $14 \cdot 10^6$ Volt bestimmt haben. Unter Benutzung des Wertes von Bainbridge[2]) für $m_{Be} = 9{,}0155$ und der Astonschen Werte für C^{12} und He^4 ergibt sich für $E_n = 13 \cdot 10^6$ Volt $m_n = 1{,}0053$ und für $E_n = 14 \cdot 10^6$ Volt $m_n = 1{,}0042$. Würden bei dem genannten Prozeß nicht C^{12}, sondern 3 He^4 entstehen, so würde die Neutronenmasse kleiner als 1,000 sein müssen, was sehr unwahrscheinlich ist. Ein so hoher Wert für die Masse des Neutrons, wie I. Curie und F. Joliot[3]) u. a. aus der Beziehung

$$Be^9 = 2\,He^4 + n^1$$

[1]) J. Chadwick, Proc. Roy. Soc. **142**, 1, 1933. — [2]) K. T. Bainbridge, Phys. Rev. **43**, 367, 1933. — [3]) I. Curie und F. Joliot, C. R. **197**, 237, 1933.

ableiten, ist mit der erhaltenen maximalen Energie der Be-Neutronen unvereinbar. Dieser Umstand weist anderseits darauf hin, daß es auch nicht unbedingt zulässig ist, die Masse des Neutrons aus dem Atomgewicht des H^2 zu bestimmen ($H^2 = H^1 + n^1$), wie es Chadwick[1]) in einer neueren Arbeit als mögliche Methode angegeben hat.

Dagegen können wir einen der angeführten Zertrümmerungsprozesse in Stickstoff noch zur Bestimmung der Neutronenmasse bzw. zur Angabe einer unteren Grenze heranziehen. Wir haben, wie schon erwähnt, einen Fall, bei dem die kinetische Energie des zertrümmernden Neutrons fast vollständig (bis auf 70000 Volt) in der kinetischen Energie des B-Kerns und der α-Teilchen wieder erscheint. Wenn der Borkern dabei im unangeregten Zustand auftritt, muß die Masse des Neutrons gleich sein:

$$m_n = m_B + m_{He} - m_N = 1{,}0056.$$

Falls der Borkern dabei angeregt wird, muß die Neutronenmasse um die Anregungsenergie größer sein. Dieser Wert stellt also hier eine untere Grenze dar und zeigt, daß ein so kleiner Wert wie Lewis, Livingston und Lawrence[2]) aus ihren Zertrümmerungsversuchen mit schnellen H^2-Strahlen erschließen, nicht möglich zu sein scheint.

Zusammenfassung.

1. Es werden die von Be-Neutronen ausgelösten Protonenstrahlen auf Länge und Stoßwinkel ausgemessen. Der Stoß Neutron—Proton erweist sich als kugelsymmetrisch im Schwerpunktsystem.

2. Die aus diesen Messungen abgeleiteten Neutronenenergien weisen einen maximalen Wert von 13 bis $14 \cdot 10^6$ Volt auf. Das überwiegende Auftreten von Protonenbahnen, die zu Neutronenenergien zwischen 0,19 bis $1{,}9 \cdot 10^6$ Volt gehörten, kann jedenfalls zum Teil durch die Abhängigkeit des Wirkungsquerschnittes von der Neutronengeschwindigkeit bedingt sein.

3. Die gleichen Messungen werden für den Stoß Neutron—Stickstoffkern durchgeführt.

4. Es werden für einige Zertrümmerungen von N^{14} und O^{16} durch die Be-Neutronen die Energiebilanzen gegeben und einige Folgerungen für die Anregungszustände der neu entstehenden Kerne (B^{11} und C^{13}) diskutiert.

5. Es werden aus den Messungen Werte für die Masse des Neutrons abgeleitet und diskutiert.

---

[1]) J. Chadwick, l. c. — [2]) G. M. Lewis, St. Livingston und E. O. Lawrence, Phys. Rev. **44**, 55, 56, 1933.

Zusammenhang zwischen der H-Funktion und der Entropie nach der Fermischen Statistik.

Von **Mizuho Satô** in Tokio.

(Eingegangen am 11. November 1933.)

Bekanntlich ist der Zusammenhang zwischen der H-Funktion und der Entropie S gegeben durch[1])

$$S = -k \cdot H, \tag{1}$$

wo k die Boltzmannsche Konstante ist. In der vorliegenden Note möchten wir untersuchen, ob diese Beziehung in der Fermischen Statistik besteht.

Wir können die H-Funktion folgendermaßen definieren:

$$H = G\left(\frac{\mu}{h}\right)^3 \iiint f \log f \, \mathrm{d}\xi \, \mathrm{d}\eta \, \mathrm{d}\zeta, \tag{2}$$

wo

$$f = \frac{1}{\frac{1}{A} e^{\frac{w}{kT}} + 1}, \quad w = \frac{\mu}{2} c^2 = \frac{\mu}{2} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2),$$

f die Fermische Verteilungsfunktion, μ die Masse eines Moleküls, T die absolute Temperatur, h die Plancksche Konstante und G das Quantengewicht sind.

Da

$$\log f = -\alpha - u - \log \{1 + e^{-(\alpha + u)}\},$$

$$\alpha = -\log A, \quad u = \frac{w}{kT}$$

sind, so bekommen wir[2]):

$$\log f = \log A - \frac{5}{3} u. \tag{3}$$

Setzen wir (3) in (2) ein, so können wir dies folgendermaßen schreiben:

$$H = G\left(\frac{\mu}{h}\right)^3 \left\{ \iiint \log A \, f \, \mathrm{d}\xi \, \mathrm{d}\eta \, \mathrm{d}\zeta - \frac{5}{3} \iiint u f \, \mathrm{d}\xi \, \mathrm{d}\eta \, \mathrm{d}\zeta \right\}.$$

---

[1]) Vgl. z. B. Cl. Schaefer, Einführung in die theoretische Physik **2** (1), 402, Berlin 1921.

[2]) Da

$$\frac{pV}{kT} = \sum_i \log \{1 + e^{-(\alpha + u_i)}\} = \frac{2}{3} \frac{\sum_i w_i}{kT}$$

ist, so wird

$$\log \{1 + e^{-(\alpha + u)}\} = \frac{2}{3} u.$$

Durch Ausführung der Integration finden wir:

$$H = \frac{G}{h^3}(2\pi\mu k T)^{3/2} J_{1/2}\left\{\log A - \frac{5}{2}\frac{J_{3/2}}{J_{1/2}}\right\}, \tag{4}$$

wo

$$J_{1/2} = \frac{1}{\Gamma(\frac{3}{2})}\int_0^\infty \frac{u^{1/2}\cdot \mathrm{d}u}{e^{\alpha+u}+1}, \quad J_{3/2} = \frac{1}{\Gamma(\frac{5}{2})}\int_0^\infty \frac{u^{3/2}\cdot \mathrm{d}u}{e^{\alpha+u}+1}.$$

Bezeichnet man die Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit mit ν, so hat man[1]):

$$J_{1/2} = \frac{\nu h^3}{G}(2\pi\mu k T)^{-3/2}. \tag{5}$$

Setzen wir (5) in (4) ein, so haben wir die H-Funktion pro Mol:

$$H_{\text{Mol}} = N\left\{\log A - \frac{5}{2}\frac{J_{3/2}}{J_{1/2}}\right\}, \tag{6}$$

wo N die Avogadrosche Zahl ist.

Nach Fermi[2]) und Sommerfeld[3]) ist die Entropie pro Mol gegeben durch

$$S_{\text{Mol}} = R\left\{\frac{5}{2}\frac{J_{3/2}}{J_{1/2}} - \log A\right\}. \tag{7}$$

Aus (6) und (7) erhalten wir (1). Der Zusammenhang zwischen der H-Funktion und der Entropie besteht daher auch in der Fermischen Statistik.

---

[1]) A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 1, 1928, Gleichung (32). — [2]) E. Fermi, ebenda **36**, 902, 1926, Gleichung (38). — [3]) A. Sommerfeld, l. c. S. 16.

Das Bandenspektrum des Phosphornitrids.

Von **P. N. Ghosh** und **A. C. Datta** in Calcutta.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 27. November 1933.)

Einleitung. Unsere Kenntnis der Bandenspektra zweiatomiger gemischter Moleküle, die aus Atomen derselben Gruppe des periodischen Systems bestehen, ist sehr begrenzt. Bisher wissen wir von dem Auftreten von Banden der Moleküle LiK, LiRb, LiCs, NaK, NaRb und NaCs der Gruppe der Alkalimetalle und der Moleküle JCl, JBr und BrCl der Gruppe der Halogene. Dieser Liste kann noch das Molekül SO hinzugefügt werden, dessen Spektrum in letzter Zeit sehr gründlich untersucht worden ist. Von den Elementen der fünften Gruppe sind die Bandenspektren der Moleküle der beiden ersten Elemente, nämlich N_2 und P_2, jetzt sehr gut bekannt. Es schien daher von Interesse, nach den Banden zu suchen, die dem gemischten Molekül PN zugeschrieben werden können. Ein erfolgloser Versuch scheint in dieser Richtung von Pearse[1]) unternommen worden zu sein, der eine nicht kondensierte Hochspannungsentladung durch ein Gemisch von Stickstoff und Phosphordampf bei niedrigem Druck schickte.

Die von Stock entdeckte Verbindung P_3N_5 ist wohl bekannt. Auch bemerkte Moldenhauer[2]), daß beim Durchgang einer Entladung durch ein Gemisch von Stickstoff und Phosphordampf ein gelbes Pulver gebildet wird, das gleiche Mengen Phosphor und Stickstoff enthält. Wir konnten dagegen ein im Ultraviolett liegendes Bandensystem dem Molekül PN im Dampfzustand zuschreiben.

Versuchsanordnung. Es zeigte sich, daß die Banden in dem Spektrum einer unkondensierten Entladung durch ein Gemisch aus trockenem Stickstoff und Phosphordampf bei hohem Druck stark entwickelt waren. Von den beiden Phosphormodifikationen war die gelbe Form für unseren Zweck vorzüglich geeignet, da sie unter vermindertem Druck leicht verdampft. Der Phosphor befand sich in einem vertikalen Rohr, dessen oberes Ende durch einen eingeschliffenen Stopfen verschlossen wurde, während das untere Ende von einem niedrig temperierten Ölbad umgeben war; die Temperatur wurde so eingestellt, daß der bei dem verminderten Druck entstehende Phosphordampf gerade ausreichte, um die Entladung bei etwa 1500 Volt zwischen den Elektroden aus Aluminiumfolie aufrechtzu-

[1]) R. W. B. Pearse, Proc. Roy. Soc. London (A) **129**, 328, 1930. – [2]) W. Moldenhauer, Chem. Ber. **59**, 926, 1926.

erhalten. Dieses vertikale Rohr war an das Hauptentladungsrohr angekittet. Der gesamte Apparat wurde zuerst mit einer Hochvakuum-Cenco-Pumpe evakuiert und dann mehrere Male mit reinem Stickstoff ausgespült, der nach der Methode von van Brant[1]) gewonnen worden war. Nach dieser Methode kann man sauerstofffreien Stickstoff aus Luft gewinnen, indem man als absorbierende Substanz für den Sauerstoff die bekannte Kupfer-Ammonium-Carbonatlösung benutzt. Der so gewonnene Stickstoff wurde durch Leiten durch konzentrierte Schwefelsäure und Natronkalktürme getrocknet und schließlich vor Beginn des Versuches in einem Vorratsbehälter gesammelt. Die Pumpe wurde während der Aufnahme in Betrieb gelassen, um im Entladungsrohr einen konstanten Druck aufrechtzuerhalten, wobei der Zufluß an Stickstoff sowohl wie an Phosphordampf reguliert wurde. Vor der Einführung des Phosphordampfes in das Entladungsrohr liefert ein Spektrogramm der Entladung nur das bekannte Bandensystem des Stickstoffmoleküls. Wird nun der Phosphordampf eingelassen, so erscheint das neue Bandensystem im Ultraviolett. Um seine Zugehörigkeit sicher festzulegen, wurde auch eine Aufnahme der Entladungsröhre mit reiner Phosphordampffüllung gemacht. Dieses Spektrogramm wies nur die P_2-Banden auf. Man kann also annehmen, daß das neue Bandensystem weder dem N_2 noch dem P_2 allein zuzuschreiben ist, sondern daß für seine Entstehung das Vorhandensein beider Gase in der Entladungsröhre wesentlich ist, und

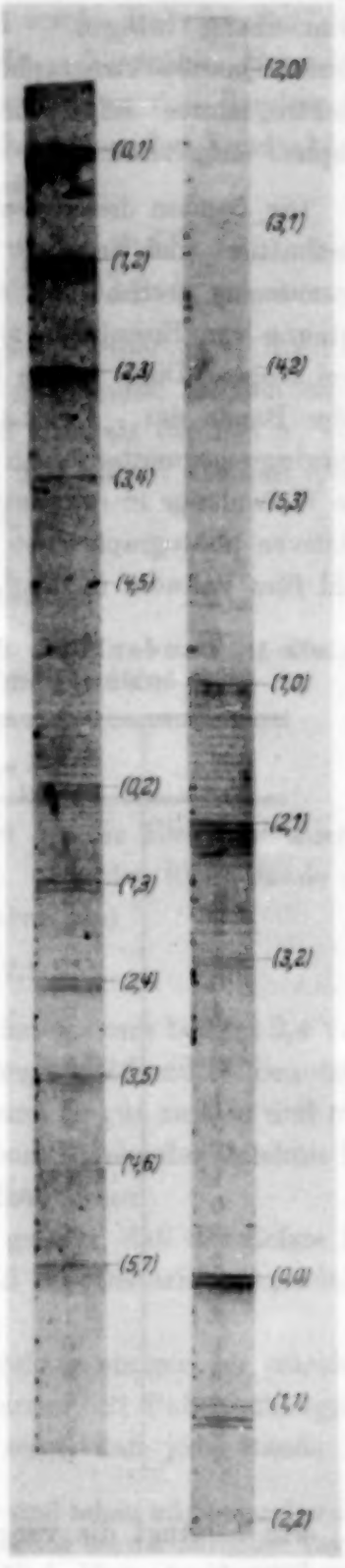


Fig. 1. Banden des Phosphornitrids zwischen 2380 und 2800 Å.

[1]) van Brant, Amer. Chem. Soc. Journ. **36**, 1448, 1914.

kann es so mit dem Auftreten des Moleküls PN im Gaszustand in Zusammenhang bringen. Diese Voruntersuchungen wurden mit einem kleinen Quarzspektrographen ausgeführt. Zur Schwingungsanalyse wurden Spektrogramme mit einem Hilgerschen E 1-Quarz-Prismen-Spektrographen aufgenommen.

Die Banden dieses neuen Systems sind nach der Seite langer Wellen abschattiert und liegen in dem Wellenlängengebiet 2390 bis 2780. Die Ausmessung geschah mit einem Gaertnerschen Komparator unter Benutzung von Eisenlinien zur Wellenlängenbestimmung. Jede Bande hat zwei Köpfe. Diese beiden Köpfe stellen offensichtlich den R- und Q-Kopf jeder Bande dar. Die Lage der Bandenköpfe und ihre Zuordnung zu Schwingungsquantenzahlen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. λ bedeutet die Wellenlänge in internationalen Ångström, I die visuelle Schätzung der relativen photographischen Intensität der Bandenköpfe und ν die Wellenzahl fürs Vakuum in cm^{-1}.

Tabelle 1. Bandenköpfe des Phosphornitrids. Neue Daten und Zuordnung zu Schwingungsquantenzahlen.

v'	v''	λ I. A.	I	ν_{vac} cm^{-1}
5	7	2774,5	4	36 032
4	6	2758,6	6	36 240
3	5	2743,0	8	36 446
2	4	2727,5	8	36 653
1	3	2712,1	7	36 861
0	2	2696,8	7	37 070
4	5	2666,4	0	37 493
3	4	2650,8	5	37 713
2	3	2635,4	8	37 934
1	2	2620,0	8	38 157
0	1	2605,0	9	38 376
2	2	2548,3	0 0	39 230
1	1	2533,2	3	39 464
0	0	2518,1	1 0	39 700
5	4	2512,2	0 0	39 794
4	3	2496,7	0	40 041
3	2	2481,3	8	40 289
2	1	2466,1	9	40 538
1	0	2451,1	9	40 786
5	3	2434,0	0	41 072
4	2	2418,5	1	41 335
3	1	2403,1	5	41 600
2	0	2388,2	1	41 860

Fig. 1 bringt die vergrößerte Wiedergabe der typischen Folgen des Bandensystems.

Schwingungsquantenanalyse. Die Banden ordnen sich in fünf Folgen. Der Intensitätsverteilung der Banden folgend wurde diejenige mit dem stärksten Bandenkopf bei 2518 als die Folge $\Delta v = 0$ gewählt. Dann ließ sich die Zuordnung von Schwingungsquantenzahlen zu den Banden der übrigen Folgen leicht durchführen. Die Wellenzahlen der Bandenköpfe lassen sich durch die folgende Gleichung[1]) darstellen:

$$\nu = 39818{,}2 + \left\{1100{,}5\,(v' + \tfrac{1}{2}) - 6{,}8\,(v' + \tfrac{1}{2})^2\right\} - \left\{1337{,}0\,(v'' + \tfrac{1}{2}) - 7{,}0\,(v'' + \tfrac{1}{2})^2\right\}.$$

Die Intensitätsverteilung auf die Bandenköpfe folgt einer engen Condonschen Parabel. Die zu $v' = 0$ oder $v'' = 0$ gehörenden Banden treten stark hervor, wobei die mit $v' = 0$ intensiver sind als die mit $v'' = 0$.

Die Dissoziationswärmen für den unteren und oberen Zustand dieses Bandensystems lassen sich nach der Beziehung

$$D = \frac{\omega_0^2}{4\,\omega_e\,x_e \cdot 8106}\ \text{Volt}$$

berechnen, die zu $D' = 5{,}4$ Volt und $D'' = 7{,}8$ Volt führt.

Nun gilt die Gleichung

$$D' + E_a = E_m + D'',$$

wo E_a die Energie des angeregten Atoms und E_m die Elektronenenergie des Moleküls für das Bandensystem bedeuten. Aus der (0, 0)-Bande des Systems ergibt sich für E_m 4,9 Volt. Wir haben also

$$E_a = 4{,}90 + 5{,}4 - 7{,}8 = 2{,}5\ \text{Volt}.$$

Der Unterschied der Terme $^4S_0$ und $^2D_0$ des Stickstoffatoms beträgt 2,4 Volt. Angesichts der Unsicherheit in der zur Berechnung von D' und D'' benutzten Extrapolationsmethode scheint die Übereinstimmung gut zu sein und man kann also annehmen, daß das untere und das obere Niveau des Moleküls PN in $P\,(^4S_0) + N\,(^4S_0)$ bzw. $P\,(^4S_0) + N\,(^2D_0)$ dissoziieren.

Entsprechend hat Mulliken[2]) beim CN gezeigt, daß der tiefste Zustand in $C\,(^3P) + N\,(^4S_0)$ dissoziiert, während die Dissoziationsprodukte des oberen Zustandes $C\,(^3P) + N\,(^2D_0)$ sind.

Eine vorläufige Analyse der Rotationsstruktur einiger der stärksten Banden, die in zweiter Ordnung mit einem 21 Fuß-Konkavgitter (30000 Striche/Zoll) photographiert wurden, zeigt, daß jede Bande aus

[1]) Die Ergebnisse dieser Schwingungsanalyse sind schon im September dem Präsidenten des Indian Science Congress zur Vorlegung bei der nächsten Tagung mitgeteilt worden. — [2]) R. S. Mulliken, Rev. Mod. Phys. **4**, 48, 1932.

je einem *P*-, *Q*- und *R*-Zweig besteht. Die Zahl der fehlenden Linien und die Intensitätsverteilung auf die Zweige führt zu der Annahme, daß das System einem Übergang $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$ angehört und den für SiO und CS gefundenen ultravioletten Bandensystemen entspricht; dies sind Moleküle deren Kerne von der gleichen Anzahl Elektronen umgeben sind. Diese Überlegungen bilden eine weitere Stütze für die Annahme, daß das Bandensystem dem Molekül PN angehört.

Die Untersuchung des Druckeinflusses auf die Banden scheint vielversprechend. Es sind schon Versuche in dieser Richtung in Angriff genommen. Die Analyse der Rotationsstruktur aller der Banden, für die das möglich ist, ist noch nicht beendet. Wir haben inzwischen aus den Auszügen aus den Inhaltsverzeichnissen der physikalischen Zeitschriften, die in The Review of Scientific Instruments **4**, Nr. 10, 1933 veröffentlicht sind, gesehen, daß J. Curry, L. Herzberg und G. Herzberg in einem Brief an Journ. of Chemical Physics **1**, Nr. 10, S. 249, 1933 ganz unabhängig über den spektroskopischen Nachweis des Moleküls PN berichten. Ihre Beobachtungen scheinen also mit den unseren übereinzustimmen.

Über die Multiplikation quantenmechanischer Größen. II.

Von **P. Jordan** in Rostock.

(Eingegangen am 30. November 1933.)

Auf Grund mathematischer Resultate von J. v. Neumann, E. Wigner und dem Verfasser gelingt eine erschöpfende Beantwortung der Frage nach dem Sinn des assoziativen Gesetzes in der Multiplikation quantenmechanischer Größen.

§ 1. Seit längerer Zeit habe ich den Gedanken erwogen, daß der *Formalismus* der Quantenmechanik grundsätzlicher Erweiterungen bedürfe, um zur Erfassung der tieferen Probleme der *relativistischen* Quantentheorie fähig zu werden. Dieselbe Ansicht ist im Laufe der Zeit auch von anderen Verfassern gefaßt worden: Dirac[1]) hat kürzlich in sehr bestimmter Form die Überzeugung ausgedrückt, daß die jetzige Form der quantenmechanischen Transformationstheorie „played out" und an der Grenze ihrer Leistungsfähigkeit angekommen sei; Landau und Peierls[2]) haben schon früher die radikale Ansicht ausgesprochen, daß selbst die bisherige Vorstellung von der Möglichkeit *reproduzierbarer Messungen* im Gebiet der relativistischen Quanteneffekte unanwendbar werde.

Allerdings sind der Überzeugung von der Notwendigkeit einer Erweiterung oder Abänderung am *Formalismus* der Quantenmechanik gerade jetzt einige starke Stützen entzogen worden. Die schwerwiegenden Anomalien der Kernphysik scheinen tatsächlich in dem von Pauli seinerzeit erläuterten Sinne ihre zutreffende Erklärung durch die Annahme eines noch nicht direkt beobachteten „leichten Neutrons" zu finden; die Auffindung des Positrons hat die Widersprüche zwischen der Erfahrung und der Diracschen Spinelektrongleichung wesentlich verringert; und die von Born[3]) angedeutete Theorie des Elektrons scheint das berüchtigte Problem der Selbstenergie des Elektrons zu lösen. Trotzdem bleiben Gründe bestehen, zu vermuten, daß die vollständige Lösung der relativistischen Quantenprobleme eine Erweiterung des jetzigen Formalismus erfordern wird.

In einer vorangegangenen Untersuchung[4]) wurde versucht, einen Beitrag zur Klärung dieser Fragen zu liefern durch eine Untersuchung der

---

[1]) P. A. M. Dirac, Trans. London Math. Soc. **8**, 274, 1933. Einen andersartigen interessanten Versuch hat G. Rumer, ZS. f. Phys. **83**, 351, 1933, unternommen. — [2]) L. Landau u. R. Peierls, ZS. f. Phys. **69**, 56, 1931. — [3]) M. Born, Nature, August 1933, S. 282. — [4]) P. Jordan, ZS. f. Phys. **80**, 285, 1933. Im folgenden mit I bezeichnet.

Rolle, welche das *assoziative Gesetz der Multiplikation* quantenmechanischer Größen in der jetzigen Theorie spielt. Es wurde gezeigt, daß gegenüber der assoziativen Multiplikation $c = ab$ zweier meßbarer Größen a, b die „Quasimultiplikation" $d = \frac{1}{2}(ab + ba)$ eine physikalisch viel einfachere und viel unmittelbarere Bedeutung besitzt. Diese Quasimultiplikation ist kommutativ, aber nicht assoziativ; es empfiehlt sich, in der weiteren Untersuchung nur noch von dieser Quasimultiplikation zu sprechen und nicht mehr von der gewöhnlichen Multiplikation selbst. Die von uns gestellte Frage lautet dann so: Weshalb ist in der jetzigen Theorie die „Algebra" der meßbaren Größen stets eine *Matrizenalgebra* (mit Quasimultiplikation der Matrizen); weshalb kann nicht statt dessen eine *beliebige* kommutative hyperkomplexe Algebra auftreten?[1]) Die Berechtigung dieser Frage erhellt besonders deutlich aus der schönen axiomatischen Begründung, welche J. v. Neumann[2]) der Quantenmechanik gegeben hat. Seine Axiome enthalten nur solche Aussagen, die einen unmittelbar anschaulichen physikalischen Sinn besitzen; mit Ausnahme eines besonderen Axioms, welches vorschreibt, daß das System der meßbaren Größen an einem physikalischen Gebilde einem Matrizensystem äquivalent sein soll — eine Forderung, der im Zusammenhang der Neumannschen Begriffsbildungen keinerlei physikalisch unmittelbar anschaulicher Sinn zukommt.

Zur Beantwortung unserer Frage ist zunächst zu sagen, daß jedenfalls das *Potenzgesetz*

$$a^n a^m = a^{n+m} \tag{1}$$

in einer für die Quantenmechanik (in ihrer jetzigen Gestalt) zu gebrauchenden Algebra erfüllt sein muß. Dieses Gesetz nämlich hat vom Standpunkt der Neumannschen Begriffsbildungen aus einen unmittelbar anschaulichen Sinn; es kann als *Ausdruck für die Möglichkeit reproduzierbarer Messungen* angesehen werden, da es die notwendige und hinreichende Bedingung dafür bildet, daß jede meßbare Größe a zerlegt werden kann in zueinander *orthogonale „Einzelgrößen"* (vgl. hierzu § 2).

---

[1]) Ganz allgemein ist eine hyperkomplexe Algebra dadurch zu definieren, daß für „Basisgrößen" $a_1, a_2, \ldots$, eine „Multiplikationstabelle"

$$a_k a_l = \sum_j \Omega_{kl}^j a_j$$

vorgeschrieben wird, wo die Ω_{kl}^j Zahlkoeffizienten sind. Wenn $\Omega_{kl}^j = \Omega_{lk}^j$ ist, so ist die Algebra *kommutativ*. Eine *assoziative* Algebra ist, wenn sie „halbeinfach" ist, stets einer Matrixalgebra äquivalent. — [2]) J. v. Neumann, Göttinger Nachr. 1927, 1.

In I wurde nun etwa folgendes ausgeführt: Wenn wir Algebren hyperkomplexer Größen konstruieren können, welche keine Matrizen sind, welche aber trotzdem ebenfalls dem Gesetz (1) genügen, so werden wir in diesen Algebren ein geeignetes mathematisches Instrument einer Verallgemeinerung der bisherigen Theorie erblicken dürfen. Es ergibt sich also die Aufgabe, alle hyperkomplexen Algebren zu bestimmen, welche dem Gesetz (1) genügen.

Diese Aufgabe, welche bei der Abfassung von I noch ungelöst war, und deren Behandlung eine etwas umfangreiche mathematische Theorie erfordert, ist inzwischen vom Verfasser[1]) angegriffen und gemeinsam mit J. v. Neumann und E. Wigner vollständig gelöst worden[2]).

Wir haben festgestellt: Mit Ausnahme einer gewissen Algebra $\mathfrak{M}$, die in diesem Zusammenhang einen singulären Ausnahmefall bildet, sind alle kommutativen Algebren, in denen das Potenzgesetz (1) gilt, aus Matrizensystemen abzuleiten, indem man diese Matrizen durch Quasimultiplikation miteinander verknüpft. (Dabei sind in unseren Beweisen die Algebren als „halbeinfach" und als von endlicher Basis angenommen; vgl. die genaue Formulierung in § 2.) Jedoch gibt es unter den Matrixalgebren noch drei verschiedene Klassen:

1. Matrizen mit reellen Zahlen als Elemente; 2. Matrizen mit komplexen Zahlen als Elemente; 3. Matrizen mit reellen Quaternionen als Elemente.

Man könnte also die Möglichkeit erwägen, daß der in der nichtrelativistischen Quantenmechanik unbekannte Fall 3 in der relativistischen Verallgemeinerung der Theorie eine Rolle spielen könnte.

Andere Verallgemeinerungsmöglichkeiten bestehen aber *nicht*, wenn man (1) aufrecht erhalten will; denn das später zu beschreibende Ausnahmesystem $\mathfrak{M}$ kann hier nicht unmittelbar helfen. Abgesehen von der noch nicht näher untersuchten Möglichkeit, daß die Quaternionenmatrizen für relativistische Zwecke brauchbar sein könnten, bleibt also, falls eine Verallgemeinerung der Theorie tatsächlich unvermeidlich ist, kein anderer Ausweg übrig, als daß man mit Landau und Peierls die Annahme reproduzierbarer Messungen in der bisherigen Form fallen läßt[3]).

Unabhängig von der Frage der Verallgemeinerung der jetzigen Theorie ermöglicht unser mathematisches Resultat jedenfalls eine wesentlich durch-

[1]) P. Jordan, Göttinger Nachr. 1933, 209 (vgl. auch ebenda 1932, 569). — [2]) P. Jordan, J. v. Neumann u. E. Wigner (erscheint am anderen Orte). — [3]) Abgesehen von einem noch zweifelhaften Punkte in der Begründung des *distributiven* Gesetzes; vgl. die Schlußbemerkung.

sichtigere und naturgemäßere Axiomatisierung der Quantenmechanik in ihrer jetzigen Gestalt. Das soll im zweiten Paragraphen der vorliegenden Note gezeigt werden.

§ 2. Wir betrachten ein bestimmtes quantenmechanisches Gebilde, etwa ein H-Atom. An einem solchen können verschiedenartige Zustandsmessungen ausgeführt werden; wenn wir von einer bestimmten *meßbaren Größe* a oder einer davon verschiedenen meßbaren Größe b sprechen, so meinen wir nichts anderes, als zwei verschiedene *Meßapparate*, die wir am H-Atom anwenden können.

Innerhalb einer gewissen großen Menge $\mathfrak{H}$ von H-Atomen gibt es einen bestimmten *Erwartungswert* $\bar{a}$ für die Größe a; dieser wird in einer *anderen* H-Atommenge $\mathfrak{H}_1$ natürlich im allgemeinen ein anderer sein. (Es sei etwa a eine Ortskoordinate des Elektrons im H-Atom; $\mathfrak{H}$ sei eine Menge von H-Atomen *im Grundzustand*; $\mathfrak{H}_1$ eine Menge von H-Atomen in einer stromdurchflossenen Geissler-Röhre.) Zwei Größen a, b müssen als identisch betrachtet werden, wenn *unter allen Umständen* $\bar{a} = \bar{b}$ ist (d. h., wenn in $\mathfrak{H}$, und ebenso in $\mathfrak{H}_1$, und ebenso in jeder anderen Menge von H-Atomen, $\bar{a} = \bar{b}$ ist.) Im Anschluß an die Neumannschen Begriffsbildungen formulieren wir:

Axiom I. Zu zwei Größen a, b gibt es stets eine dritte c mit der Eigenschaft, daß *unter allen Umständen* (d. h. in *jeder* Menge $\mathfrak{H}$, $\mathfrak{H}_1$, usw.)

$$\bar{c} = \bar{a} + \bar{b} \tag{2}$$

ist.

Wir nennen dann c die „Summe" von a und b und schreiben also

$$c = a + b. \tag{3}$$

Folgerungen hieraus sind das kommutative und assoziative Gesetz der Addition:

$$a + b = b + a; \tag{4}$$

$$(a + b) + c = a + (b + c). \tag{5}$$

Es muß betont werden, daß Axiom I eine *sehr einschneidende* Forderung ist. Die von Pauli[1]) gegen die „dogmatische" Fassung der quantenmechanischen Transformationstheorie erhobenen Bedenken betreffen gerade *diese* Forderung. Es scheint mir jedoch wenig wahrscheinlich, daß der Paulische Vorschlag einer Unterscheidung solcher Operatoren, welche eine *„wirklich meßbare"* Größe darstellen, von solchen, deren wirkliche

[1]) W. Pauli jr., Handb. d. Phys. Zweite Auflage. Bd. XXIV/1.

Messung nicht angängig ist, für die Fortentwicklung der Theorie fruchtbar sein wird.

Indem wir auf einem Meßapparat, der die Größe a mißt, eine bloße *Skalenänderung* vornehmen — ohne irgendeine sonstige Änderung dieses Meßinstrumentes —, erhalten wir einen neuen Meßapparat, durch welchen jetzt eine gewisse *Funktion* von a gemessen wird. Es ist also sinnvoll, von Funktionen $f(a)$, also z. B. von a^2 oder $a^5 + 7a^3 + 2$ oder $\sin a$ zu sprechen, und es müssen die gewöhnlichen Rechengesetze dafür gelten. Das drücken wir aus durch das

Axiom II. Aus einer meßbaren Größe a ist eine meßbare Größe a^n abzuleiten, und es gilt

$$a^n a^m = a^{n+m}. \tag{6}$$

Dieses Axiom ist kennzeichnend für die Auffassung, welche die jetzige Theorie betreffs des Meßprozesses hegt; würde man mit Landau-Peierls den quantenmechanischen Messungsprozessen einen noch höheren Grad von Unbestimmtheit zuschreiben, so würde das Axiom II aufhören, in unseren quantenphysikalischen Vorstellungen zwangsläufig begründet zu sein.

Endlich geht aus der erläuterten Auffassung hervor, daß $\overline{a^2}$ *niemals negativ* sein kann (denn a^2 wird gemessen auf einer Skale, auf der es keine negativen Werte gibt). Auch kann $\overline{a^2}$ außer für $a = 0$ nicht in allen Mengen $\mathfrak{H}$, $\mathfrak{H}_1$, usw. verschwinden. Das drücken wir aus in

Axiom III. Aus

$$a^2 + b^2 + c^2 + \cdots = 0 \tag{7}$$

folgt

$$a = b = c = \ldots = 0. \tag{7'}$$

Für die mathematische Theorie ist dies Axiom lediglich zwecks Ausschluß „pathologischer" Systeme notwendig[1]); die eigentlich grundlegenden Axiome sind I und II.

Weiterer Axiome bedürfen wir nicht; in den gemachten, unmittelbar anschaulichen Annahmen ist die gesamte Quantenmechanik (in ihrer heutigen Gestalt) enthalten.

Wir *definieren* eine *Multiplikation* der meßbaren Größen, indem wir setzen:

$$2ab = (a+b)^2 - (a^2 + b^2); \tag{8}$$

links treten nur solche Rechenprozesse (Addieren, Quadrieren) auf, die wir schon besprochen haben.

[1]) Axiom III hat analoge Bedeutung, wie die Voraussetzung der „Halbeinfachheit" bei assoziativen Algebren.

In dieser Definition ist das *kommutative* Gesetz der Multiplikation enthalten. Zugleich aber auch das *distributive* Gesetz

$$a(x+y) = ax + ay. \tag{9}$$

Zum Beweise kombinieren wir (8) mit (5):

$(a+b+c)^2 = (a+b)^2 + c^2 + 2(a+b)c = a^2 + (b+c)^2 + 2a(b+c)$,

also nach (8) weiterhin:

$$2ab + 2(a+b)c = 2bc + 2a(b+c);$$

dasselbe werde für $-c$ statt c hingeschrieben und dann beides addiert. Das gibt

$$2ab = a(b+c) + a(b-c),$$

was mit (9) gleichbedeutend ist.

Wir stellen also zusammenfassend fest: Die meßbaren Größen an unserem System (H-Atom) bilden eine *hyperkomplexe Algebra*. In dieser Algebra gelten alle gewöhnlichen Rechenregeln *mit Ausnahme des assoziativen Gesetzes der Multiplikation*; von diesem ist nur das Potenzgesetz $a^n a^m = a^{n+m}$ übrig geblieben. Ferner gilt Axiom III.

Endlich wollen wir noch die vereinfachende Annahme einführen, daß die fragliche Algebra eine *endliche Basis* besitzt, d. h. daß durch ein System von *endlich* vielen linear unabhängigen Basisgrößen $a_1, a_2, \ldots$ *jede* Größe a linear ausdrückbar ist:

$$a = \sum_k \mu_k a_k. \tag{10}$$

Diese Annahme trifft zwar bekanntlich beim H-Atom *nicht* zu; sie hat aber den großen Vorteil, das Problem zu vereinfachen durch Ausschluß gewisser mathematischer Komplikationen (kontinuierliche Eigenwertspektren usw.), ohne daß dabei das für uns jetzt Wesentliche berührt werden dürfte.

Bei endlicher Basis können die Potenzen $a^0 = 1, a, a^2, \ldots$ von a nicht sämtlich linear unabhängig sein. Es sei nun

$$\varphi(a) = a^m + \lambda_{m-1} a^{m-1} + \cdots + \lambda_1 a + \lambda_0 = 0, \tag{11}$$

während *keine* Gleichung $f(a) = 0$ von kleinerem als m-ten Grade gelten soll. Aus Axiom III ist abzuleiten, daß die Gleichung $\varphi(\alpha) = 0$ genau m *verschiedene, reelle* Wurzeln hat, so daß man folgendes behaupten kann:

$$\left.\begin{aligned} a &= \sum_{\sigma=1}^{m} \alpha_\sigma e_\sigma, \\ e_\sigma e_\varrho &= \delta_{\sigma\varrho} e_\varrho, \\ e_\sigma &= \frac{\varphi(a)}{(a-\alpha_\sigma)\varphi'(\alpha_\sigma)}. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Das Potenzgesetz (Axiom II), das, wie oben erläutert, ein *notwendiger* Ausdruck für die Möglichkeit reproduzierbarer Messungen ist, ist also umgekehrt auch *hinreichend* für die Existenz einer Zerlegung von a nach orthogonalen Einzelgrößen e_σ, auf welcher die bekannte quantenmechanische Messungsstatistik beruht.

Es entsteht nun die rein mathematische Frage nach den verschiedenen möglichen Strukturtypen von hyperkomplexen Algebren mit den erläuterten Eigenschaften. Wir sagen, eine Algebra hat den Grad γ, wenn es in ihr Größen a mit γ verschiedenen „Eigenwerten" α_σ, aber *keine* Größe a mit *mehr* als γ verschiedenen Eigenwerten α_σ gibt. Die Antwort auf unsere Frage ist dann diese:

1. Es gibt für jeden Grad $\gamma > 3$ genau 3 verschiedene irreduzible Algebren unserer Art. Sie entstehen so: Man nehme die hermitisch-symmetrischen Matrizen vom Grade γ, entweder mit reellen Zahlen als Elementen, oder mit komplexen Zahlen als Elementen, oder mit reellen Quaternionen als Elementen; und man verknüpfe diese Matrizen durch die kommutative Quasimultiplikation.

2. Es gibt für den Grad $\gamma = 3$ außerdem noch eine vierte irreduzible Algebra; man kann in den Matrizen dritten Grades nämlich auch noch viertens reelle Cayley-Größen[1]) als Matrixelemente nehmen. Dies ist der oben erwähnte Ausnahmefall $\mathfrak{M}$.

3. Für $\gamma = 2$ gibt es unendlich viele irreduzible Algebren der geforderten Art; als Basis kann $a_0 = 1; a_1, a_2, \ldots, a_n$ gewählt werden, wo n beliebig und $a_k a_l = \delta_{kl}$ für $k, l > 0$ ist. Nach einer von M. Zorn herrührenden Überlegung sind mit den soeben angegebenen die fraglichen Algebren mit $\gamma = 2$ erschöpft.

Der Beweis[2]) für die hiermit formulierte Antwort erfordert (für die Punkte 1. und 2.) recht umfangreiche Untersuchungen, auf die hier nicht eingegangen werden kann.

Die Algebra $\mathfrak{M}$ würde einem physikalischen Gebilde entsprechen, bei welchem jede meßbare Größe nur drei Eigenwerte hat. (Während z. B. beim ruhenden nichtrelativistischen Elektron jede meßbare Größe — d. h. jede Spinkomponente — gerade zwei Eigenwerte hat.) Bemerkenswerterweise läßt sich die gesamte quantenmechanische Theorie lückenlos auf dies Gebilde übertragen. Nur fehlt die Möglichkeit, dies Gebilde mit einem zweiten zu einem Gesamtsystem zu „verschmelzen", unter Wahrung des Potenzgesetzes $a^n a^m = a^{n+m}$ auch im Gesamtsystem.

---

[1]) Über deren Definition vgl. I. — [2]) P. Jordan, J. v. Neumann u. E. Wigner, a. a. O.

Für die Systeme höheren Grades ($\gamma > 3$) ist ohne weiteres die gewöhnliche Quantenmechanik im vollen Umfang gesichert, *nachdem man weiß*, daß es sich um Matrizenalgebren handelt: denn danach sind jetzt *alle* Voraussetzungen gegeben, welche nach v. Neumann (a. a. O.) eine ausreichende Unterlage zur Herleitung der Quantenmechanik bilden.

Dabei erscheinen die Quaternionenmatrizen als zunächst ebensowohl verwendbar wie die gewöhnlichen komplexen Matrizen. Nur zeigen die Quaternionenmatrizen nicht mehr dieselben einfachen Eigenschaften wie die gewöhnlichen komplexen Matrizen hinsichtlich des Problems der „Verschmelzung" zweier Systeme zu einem Gesamtsystem. Immerhin könnte vielleicht gerade die Art und Weise, wie in der jetzigen Theorie diese Verschmelzung auszuführen ist, als charakteristisch für die *nichtrelativistische* Theorie angesehen werden.

Anmerkung bei der Korrektur. Herr v. Neumann macht mich darauf aufmerksam, daß in der obigen Herleitung des distributiven Gesetzes (9) stillschweigend die Annahmen $b(-c) = -bc$ und $a(2b) = 2(ab)$ gebraucht sind. Die letztere kann noch entbehrlich gemacht werden, die erstere dagegen scheint ein besonderes Axiom darzustellen, dessen eigentlicher physikalischer Sinn noch nicht zu erkennen ist. Dieser Punkt soll noch untersucht werden.

Zur Elektrizitätsleitung in dünnen Metallschichten.

Von **A. Jagersberger** in Wien.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Dezember 1933.)

Es wird versucht, das experimentell festgestellte starke Anwachsen des spezifischen Widerstandes bei kleinsten Schichtdicken der Metalle mit der Hypothese, daß die Anzahl der freien Elektronen im Kubikzentimeter bei dünnen Metallschichten mit abnehmender Schichtdicke kleiner wird, zu erklären. Ferner wird die Ermittlung der freien Weglänge der Elektronen aus dem Zusammenhang zwischen spezifischem Widerstand und Schichtdicke diskutiert.

Die klassische Elektronentheorie der Metalle liefert für den spezifischen Widerstand eines metallischen Leiters den Ausdruck:

$$w = \frac{2\,m\,\bar{v}}{n\,l\,e^2}, \tag{1}$$

in welchem l die mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen, n ihre Anzahl im cm³, e die Ladung der Elektronen, m deren Masse und $\bar{v}$ die mittlere Geschwindigkeit ihrer thermischen Bewegung bedeutet. Betrachten wir die Leitfähigkeit eines Metalles bei konstanter Temperatur, so können wir für den spezifischen Widerstand schreiben:

$$w = \frac{k}{n\,l}. \tag{2}$$

Wenn nun mindestens eine Dimension des Leiters größenordnungsmäßig der freien Weglänge l gleich wird, so kann es sein, daß l (freie Weglänge für das massive Metall) hierdurch beeinflußt wird, weshalb man nach dieser, von J. J. Thomson[1]) stammenden Auffassung statt w zu schreiben hat

$$w' = \frac{k}{n\,l'}. \tag{3}$$

Da die Dicke der Metallschichten diese Größe l wesentlich unterschreiten kann, ist bei dünnsten Schichten eine Veränderung des spezifischen Widerstandes mit der Dicke zu erwarten. Dies ist eine Erklärung für die Veränderung des spezifischen Widerstandes mit der Schichtdicke, wie sie z. B. G. Vincent[2]) für Silber, das auf nassem Wege auf Glas niedergeschlagen wurde, beobachtet hat. Die fest ausgezogene Kurve in Fig. 1 zeigt den funktionalen Zusammenhang zwischen w' und der Dicke D für Silber [nach L. Hamburger[3])].

---

[1]) J. J. Thomson, Proc. Cambr. Phil. Soc. **11**, 120, 1901. — [2]) G. Vincent, Ann. chim. phys. **19**, 424, 1900. — [3]) L. Hamburger, Ann. d. Phys. **10**, 789, 1931.

Wie L. Hamburger[1]) gezeigt hat, kann man für solche Schichten aus bekannten Beziehungen, die den Zusammenhang zwischen l' (der freien Weglänge für dünne Schichten) und l angeben:

$$l' = l\left(1 - \frac{l}{4D}\right) \qquad \text{für} \quad D > l, \tag{4}$$

$$l' = D\left(\frac{3}{4} + \frac{1}{2}\log\frac{l}{D}\right) \qquad \text{für} \quad D \leqq l \tag{5}$$

und den Ausdrücken (2) und (3) in der Form (3) : (2):

$$\frac{w'}{w} = \frac{l}{l'} \tag{6}$$

w' als Funktion von D berechnen, falls w und l bekannt sind. w' soll in (6) den spezifischen Widerstand einer dünnen feinkristallinen Metallschicht porösen Materials (wie sie bei der Herstellung durch kathodische Zerstäubung oder thermische Verdampfung entsteht) bedeuten. Für w ist dann der spezifische Widerstand einer sehr dicken, auf dieselbe Weise hergestellten Schicht einzusetzen. Die berechnete Funktion (in Fig. 1 strichliert gezeichnet) stimmt bei dickeren Schichten gut überein mit den gemessenen Werten und nur bei sehr dünnen Schichten (deren Dicke kleiner als l ist) bestehen beträchtliche Abweichungen.

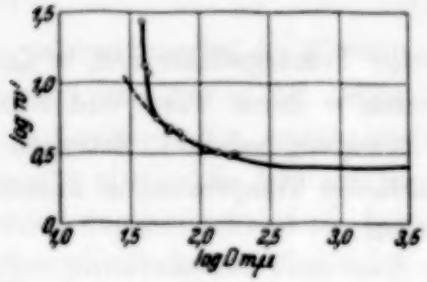


Fig. 1.

Man kann nun vermuten, daß die freien Elektronen in extrem dünnen Metallschichten, deren Dicke in der Größenordnung der freien Weglänge der Metallelektronen liegt, zufolge ihres besonderen Kristallisationszustandes und ihrer Struktur nicht nur eine andere Weglänge bei weiterer Verdünnung haben, sondern daß auch die Anzahl der freien Elektronen pro cm³ abnimmt. Durch die größere Inhomogenität extrem dünner Schichten und die stärkere Einwirkung der rauhen Glasunterlage (als rauh sind für diese Schichten auch geschliffene Glasplatten anzusehen) entstehen „Poren", welche die Elektronenübergänge zu benachbarten Kristalliten verhindern, wodurch eine gewisse Anzahl von freien Elektronen für die Leitung verloren geht. Diese Hypothese kann man dadurch zum Ausdruck bringen, daß man statt (3) die Beziehung einführt:

$$w' = \frac{k}{n'l'}, \qquad n' = n \quad \text{für} \quad D \geqq \overline{D}. \tag{3a}$$

[1]) a. a. O.

Diese Beziehung wirkt sich auf die angeführten Überlegungen folgender maßen aus. Es wird aus Gleichung (6):

$$\frac{w'}{w} = A \cdot \frac{l}{l'}, \tag{6a}$$

wobei A die Bedeutung hat:

$$A(D) = \frac{n}{n'} > 1, \qquad A = 1 \quad \text{für} \quad D \geqq \bar{D}; \tag{7}$$

für $l = D$ erhalten wir aus (5):

$$l' = \frac{3}{4} D \tag{8}$$

und weiter aus dem Ausdruck (6):

$$\frac{w'}{w} = \frac{4}{3} = 1{,}33. \tag{9}$$

Der spezifische Widerstand wird also[1]), wenn die Metallschicht eine Dicke hat, die gleich der freien Weglänge der Metallelektronen im massiven (feinkristallinen) Metall ist, 1,33 mal so groß als der spezifische Widerstand des massiven Metalles. Setzt man aber (9) in (6a) ein, so erhält man

$$\frac{w'}{w} = 1{,}33 \cdot A. \tag{9a}$$

Da $A > 1$ ist, sollte der spezifische Widerstand bei dieser Dicke und den angegebenen Verhältnissen noch größer werden. Nachdem aber aus den Messungen das Verhältnis w'/w zu 1,33 folgt, muß man annehmen, daß bei dieser Dicke noch keine Abnahme der freien Elektronen pro cm³ erfolgt ist. Der Faktor A ist erst dort anzuwenden, wo die berechnete Funktion von der gemessenen abzuweichen beginnt, bei Silberschichten also beispielsweise von etwa 50 mμ abwärts. Bei Silberschichten beginnt daher die Zahl der freien Leitungselektronen pro cm³ von 50 mμ an abwärts abzunehmen. Aus der Abweichung der gemessenen von den berechneten Werten kann man mittels der Ausdrücke (5) und (6a) auf das Verhältnis n/n' schließen.

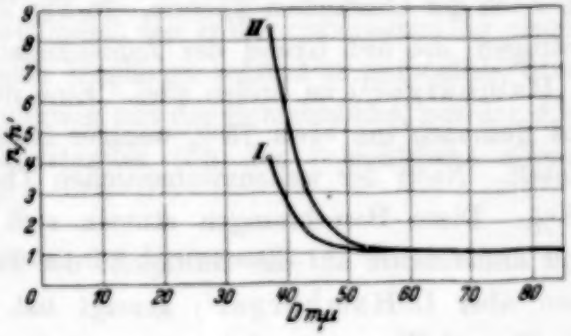


Fig. 2.

[1]) Siehe L. Hamburger, a. a. O.

Für Silber sind diese Werte in Fig. 2 (Kurve I) eingetragen, die nach der Formel berechnet sind:

$$A = \frac{w'}{w} \cdot \frac{l'}{l}. \tag{10}$$

Die neue Theorie der elektrischen Leitfähigkeit, die als Grundlage die Wellenmechanik und die Fermi-Statistik hat, liefert für den spezifischen Widerstand die Formel:

$$w = \frac{3}{8\pi} \cdot \frac{h}{e^2 l} \left(\frac{8\pi}{3n}\right)^{2/3}, \tag{11}$$

oder wenn wir wieder die konstanten Faktoren in k' zusammenfassen:

$$w = \frac{k'}{l n^{2/3}}. \tag{12}$$

Statt Formel (6a) erhalten wir eine ähnliche, nur mit anderem A:

$$\frac{w'}{w} = \bar{A} \cdot \frac{l}{l'}, \tag{6b}$$

$$\bar{A} = \left(\frac{n}{n'}\right)^{2/3} > 1. \tag{7a}$$

Das Verhältnis n/n' wird demnach:

$$\frac{n}{n'} = \left(\frac{w'}{w} \cdot \frac{l'}{l}\right)^{3/2}. \tag{10a}$$

Nach der neuen Elektronentheorie der Metalle wächst daher das Verhältnis n/n' in noch stärkerem Maße an mit abnehmender Schichtdicke als nach der klassischen Theorie. In Fig. 2 (Kurve II) sind die Werte eingetragen, die auf Grund der Zahlenangaben berechnet wurden, die bei L. Hamburger[1]) zu finden sind. Eine Silberschicht von 37,2 mμ Dicke hat demnach um etwa 75% weniger freie Metallelektronen als massives Metall. Nach der wellenmechanischen Theorie wäre die Abnahme sogar 88%. Diese Berechnungen stützen sich einerseits auf die Messungen und andererseits auf die Gültigkeit der Beziehungen (4) und (5). Nachdem aber L. Hamburger[1]) gezeigt hat, daß diese Formeln, auf Ag, Ni, Pt und W angewendet, eine gute theoretische Wiedergabe der wirklichen Verhältnisse bis zu einer gewissen Grenzdicke herab ermöglichen und andererseits die aus diesen Formeln und dem gemessenen Zusammenhang zwischen w' und D gefundene freie Weglänge l für massives Metall größenordnungsmäßig gute Übereinstimmung mit Schätzungen von l nach anderen Methoden zeigte, wurde der Versuch unternommen, die erwähnten Ab-

[1]) a. a. O.

weichungen durch eine Veränderung der Zahl der freien Elektronen pro cm³ zu erklären.

Geben aber die Beziehungen (4) und (5) nicht den richtigen Zusammenhang zwischen l und l' wieder, was so lange als möglich gelten muß, als keine einwandfreien experimentellen Methoden zur Bestimmung der freien Weglängen l und l' der Leitungselektronen vorhanden sind, dann sind die angegebenen n/n'-Werte falsch. Gleichungen (6a) bzw. (6b) zeigen, daß man, wenn eine Änderung der Anzahl der freien Elektronen pro cm³ schon in dem Gebiete stattfindet, wo die Schichtdicke des Metalls von der Größenordnung der zu erwartenden freien Weglänge ist, aus dem Verlauf der Kurve $w' = F(D)$ allein nichts über die Veränderung der freien Weglänge aussagen kann. Bevor also nicht sichergestellt ist, daß die Zahl der Elektronen pro cm³ in dem Gebiete kleinster Schichtdicken unabhängig von der Dicke ist, liefert die Ermittlung der freien Weglänge nach der angegebenen Methode keine zuverlässigen Werte.

Zusammenfassung. Es wird die Möglichkeit diskutiert, aus den Abweichungen zwischen den theoretischen Ausdrücken für die Abhängigkeit der freien Weglänge der Leitungselektronen in Metallen und dem experimentell ermittelten Zusammenhang zwischen spezifischem Widerstand und Schichtdicke, unter Zuhilfenahme der Formeln für den spezifischen Widerstand aus der klassischen bzw. der wellenmechanischen Theorie des metallischen Zustandes, die Abnahme der Zahl der freien Elektronen pro cm³ mit der Schichtdicke des Metalles zu berechnen. Wenn man in Betracht zieht, daß eine Änderung der Zahl der freien Elektronen pro cm³ schon in *dem* Gebiete der Schichtdicke stattfindet, das größenordnungsmäßig gleich ist der vermuteten Größe der freien Weglänge, scheint es unmöglich, über die freie Weglänge und deren Änderung mit der Schichtdicke, aus der Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von der Schichtdicke *allein*, stichhaltige Aussagen zu machen.

Wien, I. Physikalisches Institut der Universität.

Beitrag zur Kritik der Blochschen[1]) Theorie der Elektrizitätsleitung.

Von **Erich Kretschmann** in Königsberg.

(Eingegangen am 6. Dezember 1933.)

Der von Bloch angenommene Mechanismus des elektrischen Widerstandes muß schon bei mittleren Temperaturen in allen Metallen versagen, weil die Resonanz zwischen elastischen Schwingungen und Materiewellen der Elektronen, auf der er beruht, sich nicht ausbilden kann; denn die Leitungselektronen müssen, um den beobachteten Widerstand zu erzeugen, durchweg viel häufiger ihre Zustände wechseln als mit der genannten Resonanz verträglich ist (Abschn. 2 und 3). Das Ergebnis Blochs, daß „stark gebundene" Elektronen vom äußeren Felde eine andere Beschleunigung erfahren als ganz freie, ist unrichtig. Die unbeschleunigte Bewegung eines Wellenpakets im ungestörten Kristallgitter beim Felde Null ist an eine bestimmte Bedingung geknüpft (Abschn. 4).

Die Kritik im folgenden richtet sich nicht unmittelbar gegen die Grundannahmen, von denen die Blochsche Theorie ausgeht, sondern zunächst nur gegen die Rechnungen, mittels deren diese Annahmen auf die Frage der elektrischen Leitfähigkeit angewandt worden sind.

Dabei soll nach kurzer Wiedergabe der Grundannahmen (Abschnitt 1) der gegen den Kern der Theorie gerichtete, wichtigste Einwand zuerst (Abschnitt 2) möglichst einfach und handgreiflich dargelegt und dann erst (Abschnitt 3 und 4) die Blochsche Rechnung im einzelnen widerlegt werden. Die Ergebnisse sind am Schluß der Arbeit zusammengestellt.

1. Die Grundannahmen der Blochschen Theorie[2]).

In Übereinstimmung mit Bloch werde also vorausgesetzt, daß die freien Elektronen eines homogenen einkristallinen Leiters sich jedes für sich nach den Gesetzen der Wellenmechanik wie in einem unendlich ausgedehnten elektrostatischen Kraftfelde bewegen, dessen Periodizität die des Kristalls ist und nur durch die Wärmebewegung des Körpers gestört wird, und daß dem Einfluß der Wechselwirkung der Elektronen hinreichend durch das Pauli-Verbot und die aus ihm folgende Fermische Verteilung der Eigenwerte und Geschwindigkeiten Rechnung getragen ist.

Demgemäß wird die Bewegung jedes Elektrons durch die Schrödinger-Gleichung:

$$\Delta\,\psi = \mu\,(E - V)\cdot\psi = 0, \qquad \mu = \frac{8\,\pi^2\,m}{h^2} \tag{1}$$

[1]) Vgl. Felix Bloch, ZS. f. Phys. **52**, 555–600, 1928. — [2]) Vgl. Felix Bloch, a. a. O. § 1, S. 556ff.

bestimmt, in der V für alle Elektronen dieselbe Ortsfunktion ist, die für $T = 0$ der Periodizitätsbedingung genügt:

$$V(\mathfrak{r}) = V(\mathfrak{r} + g_1 \cdot \mathfrak{a} + g_2 \cdot \mathfrak{b} + g_3 \cdot \mathfrak{c}) \tag{2}$$

($\mathfrak{r}(x, y, z) \sim$ Ortsvektor, $\mathfrak{a}, \mathfrak{b}, \mathfrak{c} \sim$ Grundvektoren des Gitters, $g_1, g_2, g_3 \sim$ ganze Zahlen). Ferner werden die Eigenlösungen von (1) der Bedingung unterworfen, daß sie in den Achsenrichtungen des Kristalls die Kantenlängen

$$K = G_1 a, \quad L = G_2 b, \quad M = G_3 c, \quad G_1, G_2, G_3 \gg 1 \tag{3}$$

eines sehr großen Grundgebietes gemeinsam zu Periodizitätsmoduln haben.

Dann sind die Eigenlösungen von (1) im Rhythmus des Gitters modulierte de Broglie sche Wellen, die sich im Falle aufeinander senkrechter Achsenrichtungen schreiben lassen:

$$\psi_{klm}(x, y, z) = e^{2\pi i \left(\frac{kx}{K} + \frac{ly}{L} + \frac{mz}{M}\right)} \cdot u_{klm}(x, y, z), \tag{4}$$

($k, l, m \sim$ ganze Zahlen), wo jedes u_{klm} die Periodizitätsmoduln a, b, c des Gitters in den Richtungen x, y, z hat.

2. *Das Versagen des Blochschen Widerstandsmechanismus.*

Durch das streng periodische Gitter bei $T = 0$ gehen die de Broglieschen Wellen (4) und der von ihnen getragene Strom widerstandslos. Der Widerstand bei von Null verschiedener Temperatur kommt nach Bloch zustande durch wellenmechanische Wechselwirkung zwischen diesen Materiewellen der Elektronen und den elastischen Wellen, die nach Debye die Wärmebewegung des Körpers darstellen. Und zwar soll durch vollständige Resonanz[1]) zwischen je einer Wärmeschwingung und der Differenzschwingung zweier Materiewellen, die eine von diesen in die andere überführt und damit ein Elektron aus einem Zustande, klm, mit bestimmter Übergangswahrscheinlichkeit in einen anderen Zustand, $k'l'm'$, geworfen werden — auf dieselbe Weise wie bei Dispersion einer Lichtwelle ein Atom aus einem Zustand in den andern versetzt wird.

Gegen die hierbei benutzte Voraussetzung der vollständigen Resonanz richtet sich der hauptsächliche hier vorzutragende Einwand. Eine solche kann nämlich im allgemeinen nur zustande kommen, wenn die mittlere

[1]) Dieser Begriff ist durch die in Abschn. 3a wiedergegebenen, aus der Dispersionstheorie bekannten Formeln mathematisch bestimmt. Insbesondere wird eine Resonanz „vollständig" genannt, wenn die Übergangswahrscheinlichkeit pro Sekunde ihren zeitunabhängigen Höchstwert erreicht hat, d. h. das Integral (14) in Abschn. 3a seinen Höchstwert π, den Bloch ihm zuschreibt.

Verweilzeit eines Elektrons in einem Zustande erheblich größer ist als die kleinste im Debyeschen Wärmespektrum vorkommende Schwingungsdauer.

Wie weit das in Wirklichkeit der Fall ist, werde jetzt abgeschätzt, zunächst unter denkbar einfachsten Annahmen. Die Tragweite des Ergebnisses wird nachher untersucht.

In einem äußeren Felde F empfangen die n_f freien Elektronen der Raumeinheit in der Sekunde den Impuls

$$e F n_f \ (e < 0).$$

Wenn die „Stöße", die den Widerstand bewirken, alle Elektronen mit gleicher Wahrscheinlichkeit treffen und den mittleren Strömungsimpuls $\frac{i_x \cdot m}{e \cdot n_f}$ eines Elektrons durchschnittlich gerade vernichten, so gibt es bei gleichbleibender Stromstärke i_x

$$Z \cdot n_f = e \cdot F \cdot n_f \cdot \frac{e n_f}{i_x \cdot m}$$

Stöße in der Raum- und Zeiteinheit, oder jedes Elektron erfährt deren

$$Z = \frac{e^2}{m} \cdot n_f \cdot \frac{F}{i_x} = \frac{e^2}{m} n_f \cdot \varrho$$

in der Sekunde beim spezifischen Widerstande ϱ. Die Blochsche Theorie macht es bei einfachem Atomgitter notwendig, n_f gleich einem ganzzahligen Vielfachen der Zahl n der Atome in der Raumeinheit zu setzen,

$$n_f = \gamma \cdot n, \quad \gamma = 1, 2, \ldots,$$

da anderenfalls das Kraftfeld, in dem sich die freien Elektronen bewegen, nicht die Periodizität des Gitters haben könnte[1]). Also ist

$$Z = \gamma \cdot \frac{e^2}{m} \cdot n \cdot \varrho \quad \text{mit} \quad \gamma = 1, 2, \ldots \tag{5}$$

Die Mindestwerte dieser Stoßzahlen sind für Gold, Platin und Blei bei 0^0C berechnet und in Tabelle 1 den Debyeschen Höchstwerten

$$\nu_D = \frac{k \Theta}{h} \tag{6}$$

der Wärmeschwingungszahlen gegenübergestellt. Die Beispiele zeigen, daß bereits bei $T = 273^0$ in allen Metallen die Stöße der Elektronen zu häufig sind, um die oben genannte Resonanz aufkommen zu lassen, bei den meisten sogar weitaus zu häufig.

[1]) Vgl. im folgenden Abschn. 3c, S. 528.

Tabelle 1.

	$n \cdot 10^{-22}$	$\varrho_{273} \cdot 10^{18}$ sec	Θ	$\frac{c^2}{m} n \varrho \cdot 10^{-13}$	$\frac{k\Theta}{h} \cdot 10^{-13}$
Au	5,95	1,62	185	0,51	0,39
Pt	6,65	10,9	230	3,88	0,48
Pb	3,32	22,6	89	3,97	0,19

Daran ändern auch die Abweichungen von den obigen einfachen Voraussetzungen nichts, welche die Blochsche Theorie mit Rücksicht auf die Fermische Statistik und das Paulische Verbot einführt. Gemäß dem Fermischen Energieverteilungsgesetz erfüllen bei gewöhnlichen und tiefen Temperaturen die Zustandspunkte der freien Elektronen in ihrem Impulsraum eine Kugel um den Ursprung, in deren Innern alle Quantenzellen besetzt sind, während am Rande in einer verhältnismäßig schmalen Kugelschale die Besetzungswahrscheinlichkeit von 1 zu 0 abfällt. Nur die Elektronen dieses Randgebietes können nach Bloch Stöße erleiden, weil nur sie unbesetzte Zellen finden, in die sie mit der verhältnismäßig geringen Energieänderung, die sie durch die elastischen Wellen erfahren, einspringen können. Den übrigen sind nach Bloch Übergänge durch das Paulische Prinzip verboten. Somit muß ein kleiner Bruchteil der freien Elektronen, der gleich α sei, den von allen aus dem äußeren Felde gewonnenen Impuls wieder durch Stöße abgeben. Das einzelne Elektron dieses Bruchteils müßte also noch viel öfter, als oben berechnet, nämlich $1/\alpha$-mal so oft Stöße erleiden. Diese Vermehrung der Stoßhäufigkeit wird indessen dadurch wieder aufgehoben, daß nach Bloch die stoßenden Elektronen allein auch nahezu den ganzen Strom tragen und demnach jedes von ihnen im Mittel das $1/\alpha$-fache des oben angenommenen Impulses in der Stromrichtung hat. Die Geschwindigkeitsverteilung des strömenden Elektronengases unterscheidet sich nämlich von der des ruhenden in erster Näherung nur durch eine Änderung der Besetzungsdichte in der nicht voll besetzten Grenzschicht, während die von den Zustandspunkten der nicht stoßenden Elektronen erfüllte Kugel sich nicht verschiebt[1]).

Weitere Einflüsse, wie z. B. eine im Durchschnitt nicht vollständige Vernichtung des Strömungsimpulses der Elektronen bei den Stößen oder entgegengesetztenfalls seine Umkehrung, können die Stoßhäufigkeit Z zwar

[1]) Vgl. Felix Bloch, a. a. O., S. 587, Gl. (70) und S. 593, die erste Gleichung unter „$T \ll \Theta$". Dieser Fall kommt hier in Betracht. Außerdem wäre die andere Möglichkeit, daß die stoßenden Elektronen nur einen Teil des Stromes tragen, für die Theorie nur noch ungünstiger.

ändern, aber ihre Größenordnung nicht herabsetzen. Der Nachweis des Behaupteten an den Rechnungen von Bloch und Brillouin, dem wir uns jetzt zuwenden, wird ergeben, daß Z noch größer ist als angegeben [siehe Abschnitt 3b, Gleichung (25)].

3. Nachweis der Berechtigung des erhobenen Einwandes an den Rechnungen von Bloch und Brillouin.

Ich halte mich im folgenden an die Darstellung der Blochschen Theorie, die L. Brillouin[1]) gegeben hat, weil dort die bisher, z. B. von Peierls bemerkten Schwierigkeiten ausführlich erörtert und außerdem rechnerische Verbesserungen angebracht sind, welche die Theorie gegenüber dem hier erhobenen Einwande günstiger stellen, als es nach den ursprünglichen Ergebnissen Blochs der Fall wäre[2]). Aus der Unzulässigkeit der Rechnungen Brillouins, die jetzt nachgewiesen werden soll, folgt somit a fortiori die der gleichlaufenden Blochschen Rechnungen.

a) Die zwei Schranken, welche die Theorie der „Zeit t" setzt. In jedem Falle, das ist das Wesentliche, werden in der Rechnung zwei verschiedene notwendige Voraussetzungen über dieselbe Zeitgröße, t, gemacht: Einerseits wird diese Zeit bei Aufstellung der Grundgleichung für die Wahrscheinlichkeit des Überganges eines Elektrons aus einem Zustande (1) in einen beliebigen anderen (2), als klein gegen die mittlere Verweilzeit in (1) angenommen, andererseits wird dasselbe t bei Bestimmung des spezifischen Widerstandes als groß gegen die Periode der elastischen Welle vorausgesetzt, die den betrachteten Übergang bewirkt.

Der Gang der Rechnung ist folgender: Die quantenmechanische Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron sich in dem durch die Eigenfunktion ψ_l gegebenen Zustande befinde, ist in der Schreibweise von Brillouin gleich dem Integrale $\int \mathrm{d}\tau\, |\psi_l|^2$, erstreckt über den Grundbereich $(G \cdot d)^3$, der Argumente x, y, z von ψ_l. ($d \sim$ Gitterkonstante des als kubisch angenommenen Kristalls, $G \sim$ große ganze Zahl.) Nach dem bekannten Verfahren der Variation der Konstanten berechnet Brillouin[3]) die Wahrscheinlichkeit eines beliebigen Zustandes (2) zur Zeit $t > 0$ unter der Annahme, daß zur Zeit $t = 0$ das Elektron im Zustande (1) oder

$$\left\{\int \mathrm{d}\tau\, |\psi_1|^2\right\}_{t=0} = 1 \qquad (7)$$

---

[1]) Léon Brillouin, „Die Quantenstatistik usw." Berlin, J. Springer, 1931. — [2]) Vgl. im folgenden S. 527, Anm. 2. Im Verhältnis des dort genannten Faktors $16/\lambda^{4/3}$ stellt sich Blochs Rechnung ungünstiger. — [3]) Léon Brillouin, a. a. O., S. 338, Gl. (150) und (151).

war. Er findet:

$$\int |\psi_2|^2 \, \mathrm{d}\tau = \frac{C^2 \cdot h^3 \cdot |a|^2}{16\pi^4 \nu M m^2} \cdot \frac{1 - \cos 2\pi (\nu_1 \mp \nu - \nu_2) t}{(\nu_1 \mp \nu - \nu_2)^2} \cdot \begin{Bmatrix} (N+1) \\ N \end{Bmatrix} \quad (8)$$

und daraus die Übergangswahrscheinlichkeit (1) → (2) pro Zeiteinheit:

$$B(a_1, a_2, N) \equiv \frac{\partial}{\partial t} \int |\psi_2|^2 \, \mathrm{d}\tau = \frac{C^2 h^3 |\mathfrak{a}|^2}{8\pi^3 \nu M m^2} \cdot \frac{\sin 2\pi (\nu_1 \mp \nu - \nu_2)}{\nu_1 \mp \nu - \nu_2} \cdot \begin{Bmatrix} (N+1) \\ N \end{Bmatrix} \quad (9)$$

Hierbei ist m wieder die Masse des Elektrons, ferner M die Masse, ν die Schwingungszahl, N bzw. $N+1$ die Quantenzahl und $|\mathfrak{a}|$ der Betrag des Impulsvektors (gleich dem Reziproken der Wellenlänge) der mitwirkenden elastischen Welle. Die doppelten Zeichen und Faktoren entsprechen den beiden Fällen:

$$\mathfrak{a}_2 = \mathfrak{a}_1 - \mathfrak{a}, \quad \nu_1 - \nu = \nu_2, \quad N+1 \sim \text{Übergang: } N \to (N+1) \quad (10\text{a})$$

$$\mathfrak{a}_2 = \mathfrak{a}_1 + \mathfrak{a}, \quad \nu_1 + \nu = \nu_2, \quad N \sim \text{Übergang: } N \to (N-1) \quad (10\text{b})$$

$\mathfrak{a}_1$ ($\mathfrak{a}_1, \mathfrak{b}_1, \mathfrak{c}_1$) und $\mathfrak{a}_2$ ($\mathfrak{a}_2, \mathfrak{b}_2, \mathfrak{c}_2$) sind die Impulsvektoren der beiden Zustände des Elektrons.

Die Konstante C^2 ist durch das Gitterfeld bei $T = 0$ bestimmt, kann aber, da dieses unbekannt ist, nur aus ihrer Beziehung zum spezifischen Widerstand errechnet werden.

Wesentliche Voraussetzung der Störungsrechnung, die in erster Näherung zu den Formeln (8) und (9) führt, ist nun, daß die gesamte „Störung" des ursprünglichen Zustandes (1) während der Zeit t verhältnismäßig klein bleibt[1]). Es muß somit die Summe aller von den verschiedenen zugleich wirkenden elastischen Wellen in der Zeit t erzeugten Übergangswahrscheinlichkeiten klein gegen die Wahrscheinlichkeit 1 des Ausgangszustandes zur Zeit $t = 0$ sein:

$$\sum \int \mathrm{d}\tau \, |\psi_2|^2 \ll \left\{ \int \mathrm{d}\tau \, |\psi_1|^2 \right\}_{t=0} = 1. \quad (11)$$

Die Summation oder praktisch Integration ist bei festgehaltenem Anfangszustand (1) über alle Endzustände (2) zu erstrecken.

Unmittelbar aus (11) ergibt sich bereits, daß die Zeit t klein sein muß gegen die mittlere Verweilzeit des Elektrons im Zustand (1).

---

[1]) Vgl. die in üblicher Weise durchgeführte Rechnung bei Brillouin, a. a. O., S. 324, wo ψ_2 zunächst die gesamte in erster Näherung zu ψ_1 hinzukommende Störung bedeutet, die in eine Summe von Eigenfunktionen zerfällt. Wegen der Orthogonalität dieser ergibt sich durch Bilden der Norm dieses ψ_2 und Integrieren über den Grundbereich die im folgenden betrachtete Summe aller Übergangswahrscheinlichkeiten.

Bloch und Brillouin[1]) fügen indessen, um dem Pauli-Verbot Genüge zu leisten, jeder Übergangswahrscheinlichkeit noch den Faktor $1 - F_2$ hinzu, wo $F_2 \leqq 1$ die Besetzungswahrscheinlichkeit des Zustandes (2) nach dem Fermischen Verteilungsgesetz ist. Dadurch werden die Übergangswahrscheinlichkeiten zu bereits besetzten Zuständen zum Verschwinden gebracht[2]).

Auf diese Weise tritt an die Stelle von (11) die *weniger fordernde* Bedingung.

$$\sum (1 - F_2) \int |\psi_2|^2 \, \mathrm{d}\tau \ll 1. \tag{12}$$

Da ferner in der weiteren Rechnung von Bloch und Brillouin[3]), wie sich sogleich zeigen wird, die Zeit t als *so groß* vorausgesetzt wird, daß in ihr die durch Differentiation nach t gewonnene gesamte Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit, die von Null an wie das Integral (14) wächst, bereits konstant geworden ist, so kann man schließlich statt der letzten Ungleichung auch:

$$\sum (1 - F_2) \frac{\partial}{\partial t} \int |\psi_2|^2 \, \mathrm{d}\tau \ll \frac{1}{t} \tag{13}$$

schreiben, was jetzt deutlich die Beschränkung der Größenordnung von t nach oben hin zeigt.

Die untere Schranke für t ergibt sich auf folgende Weise: Bei Berechnung der in (13) links stehenden gesamten Übergangswahrscheinlichkeit pro Sekunde mittels der Ausdrücke (9) führt die Summation auf das bekannte Integral[4])

$$\int_{-y}^{y} \frac{\sin y}{y} \, \mathrm{d}y \quad \text{mit} \quad \begin{cases} y = 2\pi (\nu_1 \pm \nu - \nu_2) t, \\ \mathrm{d}y = 2\pi t \cdot d (\pm \nu - \nu_2). \end{cases} \tag{14}$$

Die Grenzen dieses Integrals werden nun von Brillouin gleich $\pm \infty$ gesetzt und sein Wert demgemäß gleich π unabhängig von t. Gleichzeitig

---

[1]) Vgl. L. Brillouin, a. a. O., S. 340, Gl. (154) und (155). Der dort neben $1 - F(a_2, b_2, c_2)$ oder $1 - F_2$ noch stehende Faktor $F(a_1, b_1, c_1)$ muß natürlich hinzugefügt werden, wenn man die *Zahl* der von (1) aus erfolgenden Übergänge berechnen will. — [2]) Hierin liegt auch die einzige Begründung für den Faktor $1 - F_2$. Aus der Rechnung folgt er nicht. — [3]) L. Brillouin, a. a. O., S. 341ff.; F. Bloch, a. a. O., S. 588ff. — [4]) L. Brillouin, a. a. O., S. 343. Bloch benutzt (12) und (8) statt (13) und (9) und kommt so auf das Integral

$$\int \frac{1 - \cos x}{x^2} \, \mathrm{d}x \text{ mit } x = \frac{2\pi t}{h} (E - E' \pm h\nu)$$

($E, E' \sim$ Energiewerte des Elektrons), vgl. a. a. O., S. 590 oben. Daran knüpfen sich die gleichen Schlüsse wie bei Brillouin.

wird als wesentliche Bedingung für das Bestehen des statistischen Gleichgewichtes zwischen der Fermischen Geschwindigkeitsverteilung der Leitungselektronen einerseits und der Planckschen Energieverteilung der elastischen Oszillatoren andererseits, vorausgesetzt, daß bei den Wechselwirkungsprozessen zwischen Oszillatoren und Elektronen die von jenen abgegebene oder aufgenommene Energie, $h\nu$, im allgemeinen annähernd gleich der Zu- bzw. Abnahme, $\pm h|\nu_2 - \nu_1|$, der Elektronenenergie ist[1]). Es soll also für alle in Betracht kommenden Wechselwirkungen

$$|\nu_1 \pm \nu - \nu_2| < \nu \tag{15}$$

sein. Zugleich muß infolge der geforderten Unabhängigkeit des Integrals (14) von t

$$t \cdot |\nu_1 \pm \nu - \nu_2| > 1 \tag{16}$$

gelten. Mit *gesteigerter Schärfe* ergibt sich aus diesen beiden Ungleichungen:

$$\frac{1}{t} < \nu_D, \tag{17}$$

wo ν_D wieder den Debyeschen Höchstwert der ν bezeichnet.

b) Ausrechnung der für die Zeit t festgelegten Schranken. Der Zahlwert von $\nu_D = k\Theta/h$ ist für die verschiedenen Metalle durch ihre Debyesche charakteristische Temperatur Θ gegeben.

Bei Bestimmung der Summe (13) können wir die Rechnung von Brillouin, a. a. O., S. 342, Gleichung (161) bis S. 344, Gleichung (166) einfach übernehmen, nur sind die Glieder in den Integralen Brillouins fortzulassen, die sich auf die Übergänge zum Zustand (1) hin beziehen, sowie der Faktor $F_1 = F(a_1, b_1, c_1)$, der die Wahrscheinlichkeit der Besetzung des Ausgangszustandes darstellt (vgl. S. 524, Anmerkung 1). Ferner kann die Integration nach dem Winkel φ in der genannten Endgleichung (166) ohne weiteres ausgeführt werden, da der Integrand nur durch eine Strömung der Elektronen von φ abhängig wird, wobei die hier

[1]) Vgl. L. Brillouin, a. a. O., S. 344, der Abschnitt hinter Gl. (167). Auch das Herausnehmen der Faktoren F_2 und $1 - F_2$ aus der Integration nach y bei Brillouin, a. a. O., S. 342 unten, hat schon dieselbe Voraussetzung. Eine ausführlichere Ableitung des Energiegleichgewichtes gibt F. Bloch, a. a. O., S. 586, 587. Aus dieser erkennt man, daß für $1/t \lesssim \nu_D$, wenn also ein beträchtlicher Teil der Energiesprünge der Elektronen groß gegen $h\nu_D$ und damit bei nicht zu hohen Temperaturen auch groß gegen kT ist, die Fermische Energieverteilung in eine andere mit viel breiterem und flacherem Abfall der Verteilungsfunktion F vom Werte 1 auf 0 übergehen müßte. Damit dürfte in vielen Fällen trotz des Faktors $1 - F_2$ im Ausdruck der Übergangswahrscheinlichkeit, die Zahl der Übergänge so groß werden, daß mehr als einer pro Schwingungsperiode auf jeden Oszillator entfiele.

allein gebrauchten Glieder für sich genommen praktisch konstant bleiben[1]). So wird aus der Gleichung (166) von Brillouin[2]):

$$\sum (1-F_2)\frac{\partial}{\partial t}\int |\psi_2|^2 d\tau$$

$$= \frac{C^2 \cdot h^3 \cdot V}{2\pi m^2 M \cdot W^4 \cdot v_1}\left\{\int_0^{\nu_D}(1-F^2)N h\nu^2 d\nu + \int_0^{\nu_D}(1-F_2')(N+1)h\nu^2 d\nu\right\}. \quad (18)$$

Hier ist M/V die Massendichte des Metalls, v_1 die Geschwindigkeit des Elektrons im Anfangszustand (1), und W die Geschwindigkeit der elastischen Wellen. F_2 und F_2' sind die Werte der Fermischen Verteilungsfunktion in den beiden Endzuständen, die durch die Übergänge (10a) und (10b) erreicht werden. Für die Quantenzahl N des Oszillators ist im Anschluß an Bloch und Brillouin die Plancksche Verteilungsfunktion

$$N = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (19)$$

einzusetzen[3]).

Die Faktoren $1 - F_2$ und $1 - F_2'$ in den Integralen auf der rechten Seite von (18) hängen von ν dadurch ab, daß die Elektronenenergie des Endzustandes, zu dem F_2 gehört, nach (10a) um $h\nu$ unter der Energie des Anfangszustandes liegt und die zu F_2' gehörende Endenergie nach (10b) um ebensoviel über ihr. Da nun bei mittleren und höheren Temperaturen, auf die es hier allein ankommt, $h\nu$ durchweg erheblich kleiner ist als der ein Mehrfaches von kT umfassende Energiebereich, innerhalb dessen die Verteilungsfunktion

$$F = \frac{1}{e^{\alpha + \frac{E}{kT}} + 1} \quad (20)$$

ihren stärksten Abfall von annähernd 1 auf annähernd 0 hat, so darf man in grober Näherung in den beiden Integralen F_2 und F_2' durch F_1 ersetzen.

---

[1]) Vgl. L. Brillouin, a. a. O., S. 348. Erst auf die verhältnismäßig kleine Differenz der Übergangszahlen vom Zustande (1) fort und zu ihm hin hat die Strömung merklichen Einfluß. — [2]) Ich habe hier gleich ν_D als obere Grenze der Integrale rechts eingesetzt, statt der von Brillouin, a. a. O., S. 343, Gl. (165) eingeführten Schwingungszahlen ν_m und ν_M, da diese schließlich doch durch ν_D zu ersetzen sind, wie aus den weiteren Ausführungen Brillouins, a. a. O., S. 350 oben und S. 354 oben, hervorgeht. Bloch, a. a. O., S. 591, Gl. (77), benutzt von vornherein nur ν_D. — [3]) Vgl. L. Brillouin, a. a. O., S. 346, erste Gleichung, das kleine Korrektionsglied $a \cdot \psi$ ist für uns belanglos.

Ebenso genügt es zur Abschätzung von (18) im betrachteten Temperaturbereich nach (19), N sowohl wie $N+1$ in den Integralen gleich $kT/h\nu$ zu setzen.

Damit wird:

$$\sum (1-F_2)\frac{\partial}{\partial t}\int |\psi_2|^2 \,\mathrm{d}\tau \approx \frac{C^2 h^2 V k T \nu_D^2}{2\pi m^2 M W^4 \cdot v_1}\cdot (1-F_1).$$

Das Mittel dieser Übergangswahrscheinlichkeit liegt bei $F_1 = {}^1/_2$. Dort ist auch die Übergangshäufigkeit am größten, da diese noch zu F_1, also zu $F_1(1-F_1)$ proportional ist.

Ferner ist dort[1])

$$v_1 = \frac{h}{m}\left(\frac{3\gamma n}{8\pi}\right)^{1/3} \tag{21}$$

und

$$W = \left(\frac{4\pi}{3n}\right)^{1/3}\cdot\frac{k\Theta}{h} = \left(\frac{4\pi}{3n}\right)^{1/3}\cdot \nu_D. \tag{22}$$

So wird die mittlere Übergangswahrscheinlichkeit:

$$\overline{\sum (1-F_2)\frac{\partial}{\partial t}\int |\psi_2|^2 \,\mathrm{d}\tau} \approx \left(\frac{2}{\gamma}\right)^{1/3}\cdot\frac{3nVh^3C^2}{8\pi^3 m M k\Theta^3}\,T.$$

Andererseits ergibt die Blochsche Theorie nach Brillouin bei mittleren und höheren Temperaturen annähernd als Ausdruck des spezifischen Widerstandes[2]):

$$\varrho = \frac{3h^3 V C^2}{16\pi^3 e^2 M \gamma^2 k\Theta}\cdot\frac{T}{\Theta}. \tag{23}$$

Damit läßt sich die Unbekannte C^2 ersetzen:

$$\overline{\sum (1-F_2)\frac{\partial}{\partial t}\int |\psi_2|^2 \,\mathrm{d}\tau} \approx 2^{4/3}\cdot\gamma^{5/3}\cdot\frac{e^2 n \varrho}{m}. \tag{24}$$

---

[1]) Vgl. z. B. L. Brillouin, a. a. O., S. 354, Gl. (185) und die folgende. — [2]) Vgl. L. Brillouin, a. a. O., S. 367, Gl. (210). Die hier fortgelassenen Glieder sind, wie man sieht, schon bei $T \approx \Theta$ verhältnismäßig klein. Nach Blochs Rechnung, a. a. O., S. 595, Gl. (85), wäre bei „freien" Leitungselektronen im Ausdruck von ϱ noch der Faktor $\lambda^{4/3}/16$ hinzuzufügen, wo λ der Grad der „Entartung" des Ausgangsterms der freien Elektronen sein soll. Brillouin führt, wohl mit Recht, λ gar nicht ein. Die „Bindung" der Leitungselektronen durch das Gitterfeld berücksichtigt Bloch durch zwei weitere Faktoren β' und τ', siehe a. a. O., den Text hinter Gl. (85), S. 595, von denen der erste ebenso wie in ϱ auch in die Übergangshäufigkeit n_a, a. a. O., Gl. (77), S. 591, eingeht, also aus unserer Bedingung (25) ausfällt, während der zweite nur infolge des im weiteren auseinandergesetzten Irrtums hineinkommt. Vgl. Abschn. 3c und 4.

Nunmehr folgt aus (13) und (17) als notwendige Voraussetzung der Blochschen Theorie:

$$2^{4/3} \cdot \gamma^{5/3} \cdot \frac{e^2 n \varrho}{m} < \overline{\left(\frac{1}{t}\right)} < \frac{k\Theta}{h} \qquad (\gamma = 1, 2, \ldots). \tag{25}$$

Für die hier links und rechts stehenden Größen sind bis auf den Faktor $2^{4/3} \cdot \gamma^{5/3}$, der die Bedingung (25) noch verschärft, bereits in Tabelle 1, Abschnitt 1 einige Zahlwerte angegeben. Sie zeigen, wie gesagt, daß (25) schon bei 0^0 C durchaus nicht erfüllt ist. Eher könnte die Umkehrung $>$ statt $<$ als richtig gelten.

c) Die Folge der dargelegten Sachlage für die Blochsche Theorie. Der nächstliegende Ausweg, (25) durch Verkleinerung von γ zu erfüllen, ist ungangbar; denn kleinere Werte von γ als 1 sind bei einfachem Kristallgitter unverträglich mit der Grundvoraussetzung der Theorie, daß das Potentialfeld, in dem sich die freien Elektronen bewegen, die Periodizität des Gitters hat. Sind mehrere Atome in jedem Elementarbereich des Kristalls, so erlaubt die Periodizität zwar, daß nur je eines von ihnen ionisiert sei, also jedes zweite bei den raumzentrierten und jedes vierte bei den flächenzentrierten Gittern. Aber abgesehen von ihrer inneren Unwahrscheinlichkeit genügt diese Annahme noch lange nicht zur Rettung von (25). Um (25) zu erfüllen, müßte man mindestens bei den schlechter leitenden Metallen γ so klein wählen, daß die starke Entartung des Elektronengases, die ebenfalls wesentliche Voraussetzung der Theorie ist, nicht mehr bestehen könnte.

Scheinbar gibt es noch eine Möglichkeit für die Theorie, den aufgezeigten inneren Widerspruch zu lösen: Nach Blochs Rechnungen soll nämlich das Verhältnis von Bewegungsgröße zu Stromstärke eines Elektrons, das sich durch das Kristallgitterfeld bewegt, im allgemeinen verschieden sein von dem entsprechenden Verhältnis, m/e, bei einem auf konstantem Potential bewegten Elektron und unter Umständen vielmals größer[1]). In diesem Falle wäre allerdings die Beschleunigung der Elektronen durch ein gegebenes äußeres Feld viel geringer als oben angenommen und könnte durch eine viel kleinere Zahl von „Stößen" ausgeglichen werden. In (25) wäre links statt des üblichen Wertes von e/m ein kleinerer einzusetzen und die Erfüllung der Bedingung wäre immerhin denkbar.

Daß diese Hoffnung trügt, lehrt indessen schon der Impulssatz der Wellenmechanik. Die Beschleunigung, die ein Elektron oder das darstellende Wellenpaket erfährt, ist nach diesem Satze, abgesehen von der hier nicht in Betracht kommenden Relativitätskorrektion, stets gleich der

[1]) Hierfür ist der auf S. 527, Anm. 2, erwähnte Faktor τ' in Blochs Formel für ϱ [a. a. O., S. 595, Gl. (85)] der Ausdruck.

Gesamtkraft geteilt durch die Ruhmasse des Elektrons und wenn das Kristallfeld, wie auch Bloch annimmt, zur Gesamtkraft nichts beiträgt, so bestimmt unabhängig von der sonstigen Beschaffenheit des Kristallfeldes allein die Kraft $e \cdot F$ des äußeren Feldes Beschleunigung und Stromvermehrung auf die bekannte Weise.

Es bleibt also der Blochschen Theorie, sofern sie wenigstens den einen Absolutwert von ϱ für $T = 273^0$ richtig darstellen will, keine andere Wahl, als die Voraussetzung der vollständigen Resonanz, die sich in dem festen Werte π des Integrals (14) ausdrückt und zu der unmöglichen Bedingung (25) führt, fallen zu lassen. Statt des genannten Grenzwertes π von (14) träte dann aber als Faktor im Ausdruck der Übergangswahrscheinlichkeit und damit auch in der Formel für ϱ ein vielmals kleinerer Wert von (14) auf, der von t, also von der Übergangshäufigkeit und dadurch von ϱ selbst stark abhinge. Demnach müßte sich natürlich ϱ als eine ganz andere Temperaturfunktion ergeben als die bisher aus der Theorie errechnete, und wenn diese den beobachteten Zusammenhang zwischen ϱ und T nach Grüneisen[1]) richtig wiedergibt, so kann es ebendeshalb die richtig berechnete Funktion nicht[2]).

4. Der Impulssatz und die Bedingung der widerstandsfreien Bewegung von Wellenpaketen im ungestörten Gitterfelde.

Wegen der großen Beachtung und mehrfachen Anwendung, welche die Blochsche Theorie gefunden hat, will ich in diesem Abschnitt auf die Frage der Bewegung von Wellenpaketen im ungestörten Gitterfelde noch etwas näher eingehen. Um die Vergleichung zu erleichtern, benutze ich wieder wie in Abschnitt 1 die Bezeichnungen Blochs. Für das im Kristall unter Wirkung des äußeren Feldes $F \parallel x$ bewegte Elektron gilt die Wellengleichung[3]):

$$\Delta \psi - \mu (V - e F x) \psi + \frac{4 \pi i m}{h} \frac{\partial \psi}{\partial t} = 0, \qquad \mu = \frac{8 \pi^2 m}{h^2} \tag{26}$$

[1]) E. Grüneisen, Leipziger Vorträge 1930, S. 54, 55, Leipzig, S. Hirzel. — [2]) Höchstens bei den tiefsten Temperatuern und den besten Leitern könnten die Blochschen Rechnungen angenähert Gültigkeit beanspruchen. Bei diesen Temperaturen aber kommt die Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung z. B. bei Gold auf die Weise zustande, daß mit einem *festen* Werte von Θ (= 175°) gerechnet ist, während die Messungen der spezifischen Wärme ein von T abhängiges, von 163 bis 186°, also um $\sim 13\,\%$ *veränderliches* Θ für Au ergeben. Vgl. E. Grüneisen, a. a. O., S. 55, Anm. 1. Dabei ist das Hauptglied in dem für tiefe T benutzten Ausdruck von ϱ proportional zu Θ^{-4}. E. Grüneisen, a. a. O., S. 52, Gl. (12). — [3]) Vgl. Felix Bloch, a. a. O., S. 573, Gl. (38)ff.

mit der Lösung:

$$\psi = \sum_{k,l,m} c_{k,l,m}(t) \cdot \psi_{klm} \cdot e^{-\frac{2\pi i}{h} E_{klm} \cdot t}, \tag{27}$$

die zur Zeit $t = 0$ ein Wellenpaket darstellen soll. Die $\psi_{k,l,m}$ sind die durch Gleichung (4), Abschnitt 1 gegebenen Eigenfunktionen der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung (1) mit $F = 0$.

Die Schwerpunktsgeschwindigkeit des Wellenpakets in der x-Richtung ist bekanntlich

$$\mathfrak{v}_x = \frac{h}{4\pi i m} \int \left(\bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial x} \right) \mathrm{d}\tau, \tag{28}$$

die zugehörige Stromstärke und Bewegungsgröße:

$$e\,\mathfrak{v}_x \quad \text{und} \quad m\,\mathfrak{v}_x.$$

Als Folge der Wellengleichung gilt der Impulssatz[1]).

$$\mathfrak{K}_x = m\,\dot{\mathfrak{v}}_x \tag{29}$$

mit

$$\mathfrak{K}_x = \int \bar{\psi}\,\psi \left(eF - \frac{\partial V}{\partial x} \right) \mathrm{d}\tau = eF - \int \bar{\psi}\,\psi \frac{\partial V}{\partial x}\,\mathrm{d}\tau$$

in unserem Falle.

Damit wird einfach

$$m\,\dot{\mathfrak{v}}_x = eF \tag{29 a}$$

und auch die Stromänderung durch F die oben angenommene, sofern nur der zweite, von dem Kristallgitter herrührende Teil von $\mathfrak{K}_x$ verschwindet.

Daß dies der Fall ist, oder daß, anders ausgedrückt, $\mathfrak{v}_x$ konstant ist, wenn die c_{klm} es sind, ist das einzige, was bewiesen werden muß; und gerade hierfür findet sich bei Bloch kein Beweis[2]).

Selbstverständlich (oder auch nur unbedingt gültig) ist der Satz aber nicht, denn im Ausdruck (28) für $\mathfrak{v}_x$ treten nach Einsetzen der Ausdrücke (27) und (4) für ψ und ψ_{klm} auch bei konstanten c_{klm} zeitabhängige Glieder auf, nämlich die aus je zwei verschiedenen Eigenfunktionen gebildeten Glieder:

$$\frac{h}{4\pi i m}\, \bar{c}_{klm} \cdot c_{k'l'm'} \cdot e^{\frac{2\pi i}{h}(E_{klm} - E_{k'l'm'})t} \cdot \int \bar{\psi}_{klm} \cdot \frac{\partial \psi_{k'l'm'}}{\partial x} \cdot \mathrm{d}\tau \tag{30}$$

sowie die zu ihnen konjugierten mit umgekehrtem Vorzeichen.

---

[1]) Vgl. z. B. Alfred Landé, „Vorlesungen über Wellenmechanik". Leipzig 1930. — [2]) Die Rechnung Blochs, a. a. O., Gl. (38), S. 573 bis Gl. (48), S. 576, ist kleiner, da sie, wie weiterhin gezeigt wird, fehlerhaft ist.

Nach Gl. (4) ist:

$$\int \mathrm{d}\tau\, \widetilde{\psi}_{klm} \frac{\partial \psi_{k'l'm'}}{\partial x} = \int \mathrm{d}\tau \left(\widetilde{\psi}_{klm} \cdot \frac{2\pi i k'}{a G_1} \psi_{k'l'm'} + e^{2\pi i \left(\frac{k'-k}{a G_1} x + \frac{l'-l}{b G_2} y + \frac{m'-m}{c G_3} z \right)} \cdot \widetilde{u}_{klm} \frac{\partial u_{k'l'm'}}{\partial x} \right)$$

oder, da $\widetilde{\psi}_{klm}$ und $\psi_{k'l'm'}$ zueinander orthogonal sind:

$$\int \mathrm{d}\tau\, \widetilde{\psi}_{klm} \frac{\partial \psi_{k'l'm'}}{\partial x} = \int \mathrm{d}\tau\, e^{2\pi i \left(\frac{k'-k}{a G_1} x + \frac{l'-l}{b G_2} y + \frac{m'-m}{c G_3} z \right)} \cdot \widetilde{u}_{klm} \frac{\partial u_{k'l'm'}}{\partial x}.$$

Die u_{klm} haben in den Richtungen x, y, z die Perioden a, b, c. Also ist nach Fourier entwickelt:

$$u_{klm} = \sum_{f,g,h}^{-\infty,\infty} C^{klm}_{f,g,h} \cdot e^{2\pi i \left(\frac{fx}{a} + \frac{gy}{b} + \frac{hz}{c} \right)}$$

und

$$\frac{\partial u_{k'l'm'}}{\partial x} = \sum_{f'g'h'}^{-\infty,\infty} C^{klm}_{f'g'h'} \cdot \frac{2\pi i}{a} f' \cdot e^{2\pi i \left(\frac{f'x}{a} + \frac{g'y}{b} + \frac{h'z}{c} \right)}.$$

Einsetzen ergibt:

$$\int \mathrm{d}\tau\, \widetilde{\psi}_{klm} \frac{\partial \psi_{k'l'm'}}{\partial x} = \frac{2\pi i}{a} \sum_{f,g,h}^{-\infty,\infty} \sum_{f'g'h'}^{-\infty,\infty} f' \cdot \widetilde{C}^{klm}_{fgh} \cdot C^{k'l'm'}_{f'g'h'}$$
$$\times \int \mathrm{d}\tau \cdot e^{\frac{2\pi i}{a}\left(\frac{k'-k}{G_1} + f' - f \right) x + \frac{2\pi i}{b}\left(\frac{l'-l}{G_2} + g' - g \right) + \frac{2\pi i}{c}\left(\frac{m'-m}{G_3} + h' - h \right)}. \quad (31)$$

Die Integrale sind nach x, y, z über die Bereiche $a G_1$, $b G_2$, $c G_3$ zu erstrecken und daher rechts nur in den Gliedern von Null verschieden, in denen

$$k' - k + G_1 (f' - f) = l' - l + G_2 (g' - g) = m' - m + G_3 (h' - h) = 0 \quad (32)$$

ist.

Solche Glieder treten dann und nur dann auf, wenn

$$k' - k, \quad l' - l \quad \text{und} \quad m' - m$$

ganzzahlige Vielfache von G_1, G_2 bzw. G_3 sind, von denen wegen $k, l, m \neq k', l', m'$ mindestens eines von Null verschieden sein muß.

Ist also kein Paar von Eigenfunktionen mit derartigen Quantenzahlen in dem Wellenpaket vertreten, so ist seine Schwerpunktsgeschwindigkeit konstant; und umgekehrt liefert nach (31), (28) und (27) jedes Paar derartiger Eigenfunktionen einen im allgemeinen[1]) nicht verschwindenden periodisch von t abhängenden Beitrag zu $\mathfrak{v}_x$.

[1]) Sofern nämlich nicht bestimmte, aus (31) zu entnehmende Beziehungen zwischen den Fourierkoeffizienten der u_{klm} bestehen.

Am einfachsten ist das Auftreten dieser Beiträge und der mit ihnen verknüpften Kräfte des Gitterfeldes vermieden, wenn das Wellenpaket nur aus nahe benachbarten Eigenfunktionen gebildet ist. Das ist bei der von Bloch benutzten Form des Wellenpakets auch annähernd der Fall. Die mit merklicher Intensität auftretenden Eigenfunktionen häufen sich um einen Punkt im k, l, m-Raume; alle weiter, d. h. um Abstände $\sim G_1$, $\sim G_2$ oder $\sim G_3$ in der k,- l- oder m-Richtung entfernten werden vernachlässigt[1]). Somit müßte auch Bloch zur Gleichung (29a) gelangen.

Tatsächlich stehen seine Ergebnisse aber im Widerspruch zu dieser Gleichung[2]). Denn erstens stellt er für die von einer Eigenfunktion, ψ_{klm}, bei „starker Bindung" der Elektronen getragene Stromstärke in der x-Richtung die Beziehung auf[3]):

$$s^x_{klm} = e\,\frac{a\,h\,\Phi^x}{\pi\,m}\,\sin\frac{2\,\pi\,k}{G_1},$$

(Φ_x = Const, unabhängig von k, l, m), aus der die Strömungsgeschwindigkeit eines um k, l, m gehäuften Wellenpakets

$$v_x = \frac{a\,h\,\Phi^x}{\pi\,m}\,\sin\frac{2\,\pi\,k}{G_1}$$

folgt. Zweitens errechnet Bloch[4]), daß unter Wirkung der äußeren Kraft eF sich die Lage eines Wellenpakets im k, l, m-Raume gemäß der Gleichung

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\,t}\,|c_{klm}|^2 = -\frac{K\,e\,F}{h}\,\frac{\partial}{\partial\,k}\,|c_{klm}(0)|^2 \qquad (K = a\,G_1)$$

verschiebt, wobei die ganze, aber in der Regel sehr große Zahl k näherungsweise als stetige Veränderliche behandelt ist. Die Gleichung stellt offensichtlich eine gleichförmige Verschiebung des Wellenpakets in der k-Richtung des k, l, m-Raumes mit der Geschwindigkeit

$$\frac{\mathrm{d}\,k}{\mathrm{d}\,t} = \frac{K\,e\,F}{h}$$

---

[1]) Vgl. F. Bloch, a. a. O., S. 575 unten. — [2]) L. Brillouin, a. a. O., S. 345, vorletzter Abschnitt, setzt dagegen (29a) ohne weiteres als gültig voraus. — [3]) Vgl. Felix Bloch, a. a. O., S. 566, Gl. (24a). Die Gleichung kann höchstens im Bereich $-G_1 \leqq 2k \leqq G_1$ angenäherte Gültigkeit beanspruchen, weil Bloch die Frage der richtigen Zählung der k, l, m außer acht läßt. Vgl. darüber L. Brillouin, a. a. O., Kap. 8, S. 299ff., besonders § 10, 11 und 12. Der Versuch von R. Peierls, ZS. f. Phys. **53**, 255—266, 1929, auf diese Gleichung und die im folgenden als falsch erwiesene Gleichung (48) von Bloch, a. a. O., S. 576, eine Erklärung des anomalen Halleffektes zu gründen, ist demnach verfehlt. — [4]) F. Bloch, a. a. O., S. 573 bis 576, Gl. (38) bis (48).

dar. Sie stimmt mit Gleichung (29a) dann und nur dann überein, wenn zwischen $\mathfrak{v}_x$ und k die für ganz freie, auf konstantem Potential bewegte Elektronen geltende Beziehung

$$\mathfrak{v}_x = \frac{k h}{m K} \tag{33}$$

besteht. Für jede andere Beziehung zwischen $\mathfrak{v}_x$ und k steht die Gleichung Blochs in Widerspruch zu der oben als gültig erwiesenen Gleichung (29a). Es muß daher mindestens eine der beiden angeführten Gleichungen Blochs falsch sein. Da nun aus der Definition (28) für $\mathfrak{v}_x$ leicht zu ersehen ist, daß für Elektronen, deren Modulationsfunktionen u_{klm} nicht konstant sind, Gleichung (33) nicht mehr gelten kann, so ist zu schließen, daß die zuletzt wiedergegebene Gleichung von Bloch unrichtig ist.

Da Blochs Ableitung dieser Gleichung recht lang ist, verschiedene nicht genau abgeschätzte Vernachlässigungen enthält und außerdem nur zum Teil mitgeteilt ist, ließe sich natürlich nur mit großer Mühe, die nicht lohnend scheint, mit Sicherheit feststellen, wo der entscheidende Fehler steckt. Vermutlich aber liegt er darin, daß der in Gleichung (45)[1]) links stehende, von k, l, m abhängende Ausdruck nicht nur selbst gleich Eins gesetzt wird, was näherungsweise zutreffen mag, sondern daß daraufhin stillschweigend auch seine Ableitung nach k beim Übergang von Gleichung (46) und (47) zu Gleichung (48)[1]) gleich Null gesetzt ist. Und das ist ohne weitere Begründung auf keinen Fall zulässig.

Ergebnisse.

1. Die Leitungselektronen müssen, um den beobachteten Widerstand zu erzeugen, auch in den besten metallischen Leitern schon bei 0° C ihre Zustände viel häufiger wechseln, als daß die Resonanz zwischen elastischen Wärmeschwingungen und Materiewellen der Elektronen zustande kommen könnte, auf der nach Bloch der elektrische Widerstand beruht (Abschnitt 2).

2. Die Blochsche Theorie hat als Ausdruck dieser Resonanz die Beziehung

$$2^{4/3} \cdot \gamma^{5/3} \cdot \frac{e^2 n \varrho}{m} < \overline{\left(\frac{1}{t}\right)} < \frac{k \Theta}{h} \tag{25}$$

($\gamma = 1, 2 \ldots \sim$ Zahl der freien Elektronen pro Atom, $n \sim$ Zahl der Atome im cm³, $\varrho \sim$ spezifischer Widerstand, $m \sim$ Masse des Elektrons, $\Theta \sim$ Debyesche charakteristische Temperatur) zur notwendigen Voraussetzung.

[1]) F. Bloch, a. a. O., S. 575, 576.

In Wirklichkeit ist schon bei $T = 273^0$ für alle Metalle die linke Seite von (25) erheblich größer als die rechte (Abschnitt 3a, b).

3. Statt der errechneten Übereinstimmung zwischen den theoretischen und den bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Werten des spezifischen Widerstandes muß sich bei richtiger Rechnung ein starker Widerspruch zwischen Theorie und Beobachtung ergeben (Abschnitt 3c).

4. Das Ergebnis Blochs, daß „stark gebundene" Elektronen durch ein äußeres Feld eine andere Beschleunigung erfahren können als freie, ist unrichtig, und die scheinbare Möglichkeit, die Ungleichung (25) durch Einsetzen eines ungewöhnlich kleinen e/m-Wertes auf der linken Seite zu retten, ist tatsächlich nicht vorhanden. Ebensowenig ist dies mit $\gamma < 1$ zu erreichen (Abschnitt 3c und 4).

5. Ein aus den Blochschen Eigenlösungen ψ_{klm} der Schrödinger-Gleichung des Elektrons zusammengesetztes Wellenpaket bewegt sich im strengperiodischen, ungestörten Gitterfelde bei fehlender äußerer Kraft dann und im allgemeinen nur dann ohne Beschleunigung, wenn in dem Paket keine zwei verschiedenen Eigenlösungen vertreten sind, deren Quantenzahldifferenzen $k' - k$, $l' - l$, $m' - m$ ganzzahlige Vielfache der durch die Gitterkonstanten geteilten Kantenlängen des Grundgebiets der ψ_{klm} sind (Abschnitt 4).

Königsberg i. Pr., den 5. Dezember 1933.

Zur Theorie des Wasserstoffmolekülions.

Von **George Jaffé** in Gießen.

(Eingegangen am 11. Dezember 1933.)

Das wellenmechanische Problem des H_2^+-Ions läßt sich, wie bekannt, in elliptischen Koordinaten ξ, η, φ separieren. Bisher ist nur die analytische Theorie der η-Gleichung einwandfrei durchgeführt, während die ξ-Gleichung nur approximativ oder mit numerischen Methoden behandelt wurde. Im folgenden wird die analytische Behandlung der ξ-Gleichung gegeben. Die Eigenfunktionen ergeben sich in der Form konvergenter Potenzreihen und die Eigenwerte aus einer Kettenbruchrelation. Daraus folgen dann die streng gültigen Bedingungsgleichungen für die Eigenwerte des H_2^+-Problems. Sie werden mit den früheren Berechnungen verglichen.

Die Theorie des Wasserstoffmolekülions ist im Rahmen der älteren Quantentheorie von Pauli[1]) und Niessen[2]) behandelt worden und hat auch vom Standpunkt der Wellenmechanik zahlreiche Bearbeitungen gefunden[3]). Trotzdem sind die hier obwaltenden Verhältnisse noch nicht völlig klargestellt. Einerseits betreffen die meisten Untersuchungen nur die Ermittlung der Eigenwerte, wobei der analytische Charakter der zugehörigen Lösungen ungeklärt bleibt, andererseits führen die beiden einzigen Untersuchungen, die von einer analytischen Behandlung der Differentialgleichungen ausgehen, nämlich diejenigen von Alexandrow [1] und Wilson [4], zu unrichtigen Ergebnissen. Es sind daher bis jetzt weder die Eigenfunktionen bekannt, noch die streng gültigen Bedingungen, aus denen sich die Eigenwerte ergeben. Diesem Mangel sucht die vorliegende Untersuchung abzuhelfen.

1. Die Differentialgleichungen. Wir behandeln in der üblichen Weise nur die erste Näherung, bei der die beiden Kerne den *festen* Abstand $r_{12} = 2c$

---

[1]) W. Pauli jr., Ann. d. Phys. **68**, 177, 1922. — [2]) K. F. Niessen, Ann. d. Phys. **70**, 129, 1923; ZS. f. Phys. **43**, 694, 1927. — [3]) [1] W. Alexandrow, Ann. d. Phys. **81**, 603, 1926; **82**, 683, 1927. [2] Ø. Burrau, K. Danske, Vid. Selskab **7**, Nr. 14, 1927. [3] A. Unsöld, ZS. f. Phys. **43**, 653, 1927. [4] A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 617, 637, 1928. [5] L. Pauling, Chem. Rev. **5**, 173, 1928. [6] B. N. Finkelstein u. G. E. Horowitz, ZS. f. Phys. **48**, 118, 1928. [7] V. Guillemin u. C. Zeener, Proc. Nat. Acad. Amer. **15**, 314, 1929. [8] C. Y. Chao, ebenda **15**, 558, 1929. [9] P. M. Morse u. E. C. G. Stueckelberg, Phys. Rev. **33**, 932, 1929. [10] I. E. Lennard-Jones, Trans. Faraday Soc. **24**, 668, 1929. [11] E. Teller, ZS. f. Phys. **61**, 458, 1930. [12] M. Willstätter, Ann. d. Phys. **10**, 873, 1931. [13] E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **71**, 739, 1931. [14] E. M. van Engers u. H. A. Kramers, ebenda **82**, 328, 1933. — Wir zitieren diese Arbeiten mit der hier gegebenen Nummer.

haben. Führt man elliptische Koordinaten ξ, η, φ ein, so lautet die Differentialgleichung für $X(\xi)$, die uns allein beschäftigen wird[1]),

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\left\{(1-\xi^2)\frac{\mathrm{d}X}{\mathrm{d}\xi}\right\}+\left\{\lambda^2\xi^2-\varkappa\xi-\frac{n_3^2}{1-\xi^2}+\mu'\right\}X=0. \qquad (1)$$

Dabei ist n_3 die Quantenzahl, die zur Koordinate φ gehört (also ganzzahlig), μ' eine Separationskonstante und λ^2, $\varkappa$ haben die Bedeutung

$$\lambda^2=-\frac{8\pi^2 m c^2 E'}{h^2}, \quad \varkappa=\frac{16\pi^2 m c e^2}{h^2}, \qquad (2)$$

wenn E' die Elektronenenergie, also $E=E'-e^2/r_{12}$ die Gesamtenergie darstellt. Mißt man demnach den Kernabstand in Einheiten des kleinsten Wasserstoffradius a_0 und die Energien in Einheiten der Energie des Wasserstoffgrundzustandes E_H, so ist

$$\frac{r_{12}}{a_0}=\frac{\varkappa}{2}, \quad -\frac{E'}{E_H}=\left(\frac{4\lambda}{\varkappa}\right)^2, \quad -\frac{E}{E_H}=\left(\frac{4\lambda}{\varkappa}\right)^2-\frac{4}{\varkappa}. \qquad (3)$$

Der Bereich für die Koordinate ξ ist durch $1\leq\xi\leq+\infty$ gegeben.

Die Gleichung für η hat die gleiche Form wie diejenige für ξ, nur fehlt das Glied mit $\varkappa$, und der Koordinatenbereich ist $-1\leq\eta\leq+1$. Über ihre Eigenfunktionen bestehen keine Zweifel; man erhält sie in der Form unendlicher, konvergenter Reihen, wenn zwischen den Konstanten λ^2 und μ' eine transzendente Beziehung erfüllt ist, die wir T_η nennen wollen. Sie läßt sich in der Form eines unendlichen Kettenbruchs schreiben, der eine verschiedene Gestalt hat, je nachdem die Lösungen gerade oder ungerade Funktionen sind[2]). T_η liefert unendlich viele Wurzeln, die den Lösungen mit $0, 1, 2 \ldots$ η-Knoten entsprechen. Der Zusammenhang zwischen λ^2 und μ' ist von Teller für eine Reihe von Fällen ausgewertet ([11] Tabelle 2a bis 2f). Wir werden im folgenden nur die Entwicklungen für kleine und

---

[1]) Für die Einzelheiten vgl. man Wilson ([4] S. 636ff.) oder Teller ([11] S. 459ff.). Wir haben uns in der Bezeichnung an Wilson angeschlossen, bemerken aber, daß wir μ' statt μ geschrieben haben, um in Übereinstimmung mit der ersten Note von Wilson zu bleiben, während die gleiche Größe in der zweiten Note μ heißt. Der Zusammenhang mit den Tellerschen Bezeichnungen r_{12}, ε, γ, A, λ_T wird durch die folgenden Gleichungen vermittelt:

$$2c=r_{12}, \quad \varkappa=2\varepsilon, \quad \lambda^2=\gamma, \quad \mu'=-A, \quad n_3=\lambda_T.$$

Dabei haben wir dem von Teller gebrauchten Symbol λ den Index T gegeben. — [2]) Wilson ([4] S. 631 Formel (4), S. 632 Formel (6)); Teller ([11] Formeln (23) und (25)); man vgl. auch Hylleraas ([12] S. 745).

für große Werte von λ benötigen. Führt man die Zahl der η-Knoten als Quantenzahl n_2 ein, so ist für kleine λ

$$\mu' = (n_2 + n_3)(n_2 + n_3 + 1) + O(\lambda^2) \tag{4a}$$

und für positiv große λ

$$\mu' = -\lambda^2 + 2\lambda(2r + n_3 + 1) - [(2r + 1)(r + n_3 + 1) - r] + O\left(\frac{1}{\lambda}\right), \tag{4b}$$

wenn $n_2 = 2r$ oder $n_2 = 2r + 1$ ist[1]).

2. *Die Wilsonschen Lösungen L_1 und L_2.* Die Differentialgleichung (1) hat bei $\xi = \pm 1$ außerwesentlich singuläre Stellen und bei $\xi = \infty$ eine wesentlich singuläre Stelle. Da Regularität im Bereich $1 \leq \xi \leq \infty$ gefordert werden muß, kommen zwei Gruppen von Lösungen in Frage: solche, die nirgends im Endlichen Singularitäten haben, und solche, die zwar auf der reellen Achse zwischen $+1$ und $+\infty$ regulär sind, aber bei $\xi = -1$ eine Singularität aufweisen. Wilson gewinnt nach Abspaltung geeigneter Faktoren Lösungen der ersten Art — wir wollen sie L_1 nennen — durch Entwicklung nach Potenzen von $x = \xi - 1$, und Lösungen der zweiten Art durch Entwicklung nach Potenzen von $t = 1/(1 + \xi)$ ([4] § 3 bzw. § 4). *Fordert man in beiden Fällen Konvergenz der Reihen für den ganzen Bereich* $1 < \xi < +\infty$, so ergibt sich aus dieser Forderung je eine transzendente Relation T_1 bzw. T_2 zwischen den Konstanten $\varkappa$, λ, μ' ([4] S. 620 bzw. 645). Untersucht man aber jetzt das Verhalten der Reihen an der Grenze des Konvergenzbereichs, so zeigt sich, daß die Lösungen L_1 bei $\xi \to \infty$ und die Lösungen L_2 bei $\xi \to +1$ singulär werden und also im allgemeinen ausscheiden. Dagegen erhält man Eigenfunktionen, wenn man die Reihen zum Abbrechen bringt, und das erfordert je zwei Relationen zwischen den Konstanten, von denen die erste besagt, daß $\varkappa/2\lambda = p$ ganzzahlig ist und deren zweite sich in bekannter Weise durch das Verschwinden einer Determinante ausdrücken läßt ([4] S. 618 Formel (2) bzw. S. 623 oben).

Aus dem Gesagten folgt nun durchaus noch nicht, daß die so gewonnenen Lösungen die einzigen Eigenfunktionen von (1) sind. Aus der erwähnten

---

[1]) Formel (4) findet sich schon bei Alexandrow ([1] S. 608), wo auch der Koeffizient von λ^2 angegeben wird. Die Entwicklung (5) weicht von der entsprechenden bei Wilson ([4] S. 634) ab. Die letztere ist aber — wie die analogen Formeln des § 5, 2 — unrichtig. Rechnet man nach dem von Wilson angegebenen Verfahren bis zur zweiten Ordnung und bestimmt die asymptotischen Eigenfunktionen durch die Forderung, daß es ganze Transzendente sein müssen, so gelangt man zu der Formel im Text. Wilson glaubt eine Auswahl durch die Forderung der Periodizität erzielen zu können; das kann aber nicht richtig sein, weil alle Lösungen periodisch sind. — Je eine gerade und ungerade Lösung fallen asymptotisch zusammen ([4] S. 635).

Entwicklung nach t und der entsprechenden, die durch Änderung des Vorzeichens von λ entsteht, erhält man die asymptotische Formel ([4] S. 625)

$$X(\xi) = C_1 e^{-\lambda\xi}\,\xi^{-n_3-1+p}\left(1+\frac{c_1}{\xi}+\frac{c_2}{\xi^2}+\cdots\right) + C_2 e^{\lambda\xi}\,\xi^{-n_3-1-p}\left(1+\frac{d_1}{\xi}+\frac{d_2}{\xi^2}+\cdots\right). \tag{5}$$

Sie stellt das Verhalten aller Lösungen bei Annäherung an $\xi = +\infty$ auf der reellen Achse richtig dar, aber sie braucht nicht konvergent, sondern nur semikonvergent zu sein. Daher kann es Lösungen der zweiten Art (mit Singularität bei $\xi = -1$) geben, die man nicht durch die Forderung T_2 erhält; sie müssen unter denjenigen Lösungen enthalten sein, die sich um den Punkt $\xi = 1$ in eine für $|\xi - 1| < 2$ konvergente Reihe entwickeln lassen und daher auch nicht der Forderung T_1 genügen.

Dieser Punkt wird von Wilson richtig erkannt. Er bezeichnet die zuletzt gekennzeichneten Lösungen mit ${}_1X_1(\xi-1)$ ([4] S. 625), glaubt aber beweisen zu können, daß diese Lösungen bei der Annäherung an $\xi = +\infty$ nicht beschränkt bleiben. So kommt er zu der Folgerung, daß es außer den oben (S. 537) angegebenen Lösungen keine weiteren Eigenfunktionen der Gleichung (1) gibt. Danach müßten zwei Relationen zwischen den Konstanten $\varkappa$, λ, μ' erfüllt sein, und das bedeutet physikalisch, da noch die Forderung T_η von der η-Gleichung hinzukommt, daß es höchstens für ganz bestimmte Kernabstände stationäre H_2^+-Zustände gäbe. Da nun Wilson für die niedrigsten Quantenzahlen keine gemeinsamen Wurzeln seiner drei Bedingungsgleichungen ermitteln konnte, vermutete er, daß es für das H_2^+-Problem überhaupt keine regulären Lösungen gäbe ([4] II, § 4, 23), und entschloß sich darum, Singularitäten zuzulassen ([4] II, § 5, 6; man vgl. auch unten S. 543).

Demgegenüber hat Teller gezeigt, daß einerseits die Wilsonschen drei Bedingungen zur Berechnung von Lösungen bei speziellen Kernabständen führen ([11] S. 469), und daß andererseits die Eigenfunktionen der Gleichung (1) nur *eine* Bedingung zwischen den Konstanten erfordern ([11] S. 461 ff.). Er hat aber weder diese Bedingung abgeleitet, noch den Fehler im Wilsonschen Beweisgang aufgezeigt, sondern lediglich die Eigenwerte nach verschiedenen numerischen Methoden bestimmt.

Der Fehler bei Wilson findet sich in dem Beweis, daß die Lösungen ${}_1X_1(\xi-1)$ für $\xi \to +\infty$ über alle Grenzen wachsen und insbesondere in der Behauptung, daß die Form von ${}_1X_1(\xi-1)$ im Unendlichen nicht

durch eine Änderung des Wertes von μ' beeinflußt werden kann[1]). Das ist unrichtig; bei gegebenen $\varkappa$, λ und n_3 hängt das asymptotische Verhalten noch entscheidend von der Wahl von μ' ab, und es handelt sich gerade darum, μ' dann so zu bestimmen, daß ${}_1X_1(\xi-1)$ im $\lim \xi \to +\infty$ beschränkt bleibt. Wir werden die Bedingung dafür im nächsten Paragraphen ableiten; man kann sie natürlich nicht durch Entwicklungen nach x oder t gewinnen, weil diese Entwicklungen im ersten Falle nicht im ganzen geforderten Bereich und im zweiten Falle gar nicht konvergieren.

3. Die Lösungen L_3. Um eine Darstellung der Lösungen zu gewinnen, die im ganzen Bereich $1 \leq \xi < \infty$ gilt, führen wir die Variable

$$u = \frac{\xi - 1}{\xi + 1} \tag{6}$$

ein. Den singulären Stellen $\xi = -\infty, -1, +1, +\infty$ entsprechen dann die Werte $u = 1, \pm\infty, 0, 1$, und daher können die bei $u = 0$ $(\xi = 1)$ regulären Lösungen in Reihen nach Potenzen von u entwickelt werden, die für $0 \leq u < 1$, d. h. also in dem ganzen Bereich $1 \leq \xi < \infty$ konvergieren.

Wir setzen zunächst mit Wilson

$$X = e^{-\lambda\xi}(\xi^2-1)^{\frac{n_3}{2}} y. \tag{7}$$

Da wir Lösungen suchen, die sich für $\xi \to +\infty$ auf den ersten Summanden in (5) reduzieren, machen wir des weiteren den Ansatz (vgl. [4] S. 621)

$$y = (1-u)^{\varrho} z \tag{8}$$

mit

$$\varrho = n_3 + 1 - p, \quad p = \frac{\varkappa}{2\lambda}, \tag{9}$$

und brauchen dann nur noch zu fordern, daß z für $u = 1$ konvergiert.

Als Differentialgleichung für z ergibt sich[2])

$$(1-u^2)\,u\,\frac{d^2z}{du^2} - \{(n_3 - 2\varrho - 1)u^2 + (2\lambda + \varrho + 1)2u - (n_3+1)\}\,\frac{dz}{du} + \{\varrho(\varrho - n_3)u - \nu\}\,z = 0, \tag{10}$$

wobei

$$\nu = \mu' + \lambda^2 + (1-p)(n_3 + 1 + 2\lambda) + 2\lambda n_3 \tag{11}$$

gesetzt ist.

---

[1]) "The form at infinity of ${}_1X_1(\xi-1)$ cannot be altered by a change in the value of μ" ([4] S. 625 unten). — [2]) Man erhält diese Gleichung am einfachsten aus der Wilsonschen Gleichung für $y(t)$ ([4] S. 621 Formel (1)) durch die Substitution $u = 1 - 2t$.

Die Stelle $u = 0$ gehört zu den Exponenten 0 und $-n_3$; die bei $u = 0$ reguläre Lösung läßt sich also in eine Potenzreihe

$$z = \sum_0^\infty{}_m\, a_m u^m \tag{12}$$

entwickeln, die sicherlich für $|u| < 1$ konvergiert.

Für die Koeffizienten ergibt sich die dreigliedrige Rekursionsformel

$$a_{m+1} = -u_m a_m + v_{m-1} a_{m-1},\ m = 0, 1, 2, \ldots, a_{-1} = 0, \tag{13}$$

mit der Bedeutung

$$\left.\begin{aligned} u_m &= -\frac{2m^2 + 2m(2\lambda + n_3 + 1 - p) + \nu}{(m+1)(m+n_3+1)}, \\ v_{m-1} &= -\frac{(m-p)(m+n_3-p)}{(m+1)(m+n_3+1)}. \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Daraus folgt für hinreichend große m

$$\frac{a_{m+1}}{a_m} = 1 \pm \sqrt{\frac{4\lambda}{m}}, \tag{15}$$

und ein Vergleich mit dem Gaußschen Konvergenzkriterium[1]) zeigt, daß die Reihe (12) für $u = 1$ im Falle des unteren Vorzeichens konvergiert, dagegen im Falle des oberen Vorzeichens divergiert.

Damit a_{m+1}/a_m für große m in den kleineren der beiden Wurzelwerte (15) übergeht, muß die Kettenbruchrelation T_3

$$-u_0 = \frac{v_0}{u_1 +}\ \frac{v_1}{u_2 +}\ \frac{v_2}{u_3 +} \cdots \tag{16}$$

erfüllt sein[2]). Diese transzendente Relation stellt also die einzige Relation dar, denen die Konstanten $\varkappa$, λ, μ' genügen müssen, damit die Lösungen von (1) im ganzen Bereich $0 \leq \xi < \infty$ regulär sind und im $\lim \xi \to +\infty$ beschränkt bleiben. Die Eigenfunktionen sind, wenn T_3 erfüllt ist, durch (7), (8), (12) dargestellt.

[1]) K. Knopp, Theorie und Anwendung der unendlichen Reihen. 1. Aufl., S. 280. — [2]) Zur strengen Begründung dieser schon von Wilson mehrfach benutzten Bedingung stützt man sich am besten auf die Theorie der Differenzengleichungen. Nach bekannten Ergebnissen stellt die rechte Seite denjenigen Wert von a_1/a_0 dar, der für große m in den kleineren Wurzelwert der „charakteristischen Gleichung" übergeht. (N. E. Norlund, Differenzenrechnung. Berlin 1924. XV. Kap., § 4; man vgl. insbesondere S. 441.) In unserem Falle sind zwar die beiden Wurzeln dieser charakteristischen Gleichung gleich, aber es läßt sich durch eine einfache Grenzbetrachtung zeigen, daß das Resultat bestehen bleibt. Die Relation (16) drückt also unmittelbar aus, daß der aus der ersten Gleichung (13) bestimmte Wert von a_1/a_0 in den kleineren Wurzelwert (15) übergeht. Die Relation (16) ist gleichbedeutend mit dem Verschwinden der Determinante der unendlich vielen linearen Gleichungen (13).

4. Die Eigenfunktionen des H_2^+-Ions. Sie ergeben sich aus denen für die η-Gleichung $Y(\eta)$ und denen für die ξ Gleichung $X(\xi)$ in der Form

$$\psi(\xi, \eta, \varphi) = e^{\pm i m \varphi} X(\xi) Y(\eta), \tag{17}$$

wenn die beiden Relationen T_η und T_3 erfüllt sind. Wie T_η liefert auch T_3 unendlich viele Wurzeln, die den Lösungen mit 0, 1, 2, ... ξ-Knoten entsprechen. Führen wir die Zahl der ξ-Knoten als Quantenzahl n_1 ein, so approximiert man am einfachsten an diejenige Wurzel von (16), die zu den Quantenzahlen n_1, n_2, n_3 gehört, indem man in (16) den n_1-ten Teilnenner in den Zähler schafft (man vgl. [4] S. 631) und denjenigen Wert von $\mu'(n_2, n_3)$ einsetzt, der sich aus T_η ergibt.

Wir untersuchen zuerst das Verhalten der gemeinsamen Wurzeln von T_η und T_3 für große und kleine Werte des Kernabstandes.

Man überzeugt sich leicht, daß man im $\lim \varkappa \to \infty, \lambda \to \infty$ die Wurzeln bis einschließlich der Ordnung $1/\varkappa$ genau erhält, wenn man unter Verwendung der asymptotischen Formel (4b) den n_1-ten Teilnenner von (16) zum Verschwinden bringt. Man findet so

$$-\frac{E'}{E_H} = \frac{1}{(n_1 + r + n_3 + 1)^2} + \frac{4}{\varkappa}, \tag{18}$$

wenn $n_2 = 2r$ oder $n_2 = 2r + 1$ ist.

Im Grenzfall $\varkappa \to 0$, $\lambda \to 0$ ist es schwieriger, eine allgemein gültige Formel anzugeben, weil man im allgemeinen den $(n_1 + n_2 + n_3)$-ten Näherungsbruch von (16) heranziehen muß, um bis zur Ordnung $1/\varkappa^2$ genau zu rechnen. Wir begnügen uns damit, das Resultat der Rechnung [wobei der Koeffizient von λ^2 in (4a) noch Verwendung findet!] für alle Zustände mit Hauptquantenzahlen $n = n_1 + n_2 + n_3 + 1 \leq 2$ anzugeben:

$$\left.\begin{array}{llll}
(1s\sigma), & n_1 = 0, & n_2 = 0, & n_3 = 0, \quad -E'/E_H = 4 - 4\varkappa^2/3, \\
(2s\sigma), & n_1 = 1, & n_2 = 0, & n_3 = 0, \quad -E'/E_H = 1 - \varkappa^2/6, \\
(2p\sigma), & n_1 = 0, & n_2 = 1, & n_3 = 0, \quad -E'/E_H = 1 + \varkappa^2/30, \\
(2p\pi), & n_1 = 0, & n_2 = 0, & n_3 = 1, \quad -E'/E_H = 1 - \varkappa^2/60, \\
(3s\sigma), & n_1 = 2, & n_2 = 0, & n_3 = 0, \quad -E'/E_H = 4/9 - 4\varkappa^2/81, \\
(3p\sigma), & n_1 = 1, & n_2 = 1, & n_3 = 0, \quad -E'/E_H = 4/9 + 4\varkappa^2/405, \\
(3p\pi), & n_1 = 1, & n_2 = 0, & n_3 = 1, \quad -E'/E_H = 4/9 - 2\varkappa^2/405, \\
(3d\sigma), & n_1 = 0, & n_2 = 2, & n_3 = 0, \quad -E'/E_H = 4/9 + 4\varkappa^2/2835, \\
(3d\pi), & n_1 = 0, & n_2 = 1, & n_3 = 1, \quad -E'/E_H = 4/9 + 2\varkappa^2/2835, \\
(3d\delta), & n_1 = 0, & n_2 = 0, & n_3 = 2, \quad -E'/E_H = 4/9 - 4\varkappa^2/2835.
\end{array}\right\} \tag{19}$$

Aus den Formeln (18) und (19) ergibt sich, daß die Eigenfunktion mit den Quantenzahlen n_1, $n_2 = 2r$ oder $n_2 = 2r + 1$, n_3 für unendlich kleinen Kernabstand in den He^+-Zustand mit der Energie

$$E' = -E_H \cdot 4/(n_1 + n_2 + n_3 + 1)^2$$

übergeht und für unendlich großen Kernabstand in den Zustand Kern + Wasserstoffatom mit der Energie $E' = -E_H/(n_1 + r + n_3 + 1)^2$. Das ist aber genau das Verhalten, das Morse und Stueckelberg auf qualitativem Wege erschlossen haben ([9] S. 935ff.). Ferner zeigt sich, daß die Eigenwerte für große und kleine Kernabstände in der berechneten Näherung mit den Ergebnissen der Störungsrechnung von Morse und Stueckelberg [9] bzw. Lennard-Jones [10] übereinstimmen; nur für die Zustände $(3s\sigma)$ und $(3d\sigma)$ bestehen Abweichungen von den Angaben von Morse und Stueckelberg[1]).

Bei der numerischen Berechnung der Eigenwerte für mittlere Kernabstände sind wir so vorgegangen, daß wir für einen festen Wert von $\varkappa$ die linke und die rechte Seite von (16) als Funktion von λ^2 berechnet haben; dabei wird der Zusammenhang zwischen λ^2 und μ' benutzt, der sich aus T_η ergibt. Die gemeinsamen Wurzelwerte ergeben sich als Schnittpunkte der beiden so gewonnenen Kurven. Die Relation (16) erweist sich als sehr gut konvergent. Bei mittleren $\varkappa$-Werten ($\varkappa \sim 4$) ist der fünfte Näherungsbruch schon auf sechs Stellen genau; wird eine Ungenauigkeit in der vierten Stelle zugelassen, so genügt im allgemeinen schon der zweite Näherungsbruch, und die Rechenarbeit ist nicht sehr erheblich.

Wir vergleichen zunächst einige Punkte der Potentialkurve des Grundzustandes mit den genauesten bisherigen Berechnungen, denjenigen von Hylleraas [13], wobei wir für T_η die von diesem Autor berechnete Reihe ([13] Formel (10c)) benutzt haben. Es ergibt sich

Kernabstand $\varkappa/2$	0,5	1	2	3
$-E'/E_H$ nach Hylleraas	3,4698	2,9046	2,20527	1,8218
$-E'/E_H$ nach (16) . . .	3,4700	2,9035	2,20528	1,8211

Die Übereinstimmung ist also sehr befriedigend; man darf daraus aber nicht folgern, daß die von Hylleraas angesetzte Entwicklung der Eigenfunktionen nach Laguerreschen Polynomen mit der unsrigen gleich-

[1]) Wir halten die Rechnung dieser Autoren für kleine Kernabstände nicht für einwandfrei; es muß der „Austausch der Kerne" berücksichtigt werden, wie Finkelstein und Horowitz [6] das für den Grundzustand getan haben.

wertig ist. Es läßt sich in der Tat zeigen, daß diese Entwicklung nur für $\xi < \left|1 + \frac{1}{2\lambda}\right|$ konvergiert[1]).

Für die angeregten Zustände haben wir einige Stichproben der Rechnungen von Teller [11] vorgenommen. Der Absolutbetrag der nach (16) berechneten Energiewerte liegt stets höher als der nach der Variationsmethode berechnete — wie es sein soll —, aber die Abweichung ist für die verschiedenen Zustände sehr verschieden, was Teller auch schon festgestellt hat. Das Potentialminimum bei $(3\,d\sigma)$ verlagert sich nur um etwa 0,01 Volt nach unten, dasjenige von $(2\,p\pi)$ um etwa 0,05 Volt, während sich der mittlere Teil der $(2\,p\sigma)$-Kurve um 0,24 bis 0,29 Volt verschiebt. Weitere Zustände haben wir nicht geprüft.

Für ganzzahlige p und spezielle $\varkappa$-Werte reißt die Reihe (12) ab; dann stimmen die Eigenfunktionen und Eigenwerte mit den von Wilson angegebenen — und also auch mit den entsprechenden Berechnungen von Teller — überein.

Wir möchten noch auf einen Umstand hinweisen, der uns bemerkenswert scheint. Kombiniert man die Lösungen L_2 mit den Eigenfunktionen der η-Gleichung und unterwirft demgemäß die Konstanten den Forderungen T_η und T_2, so gelangt man zu Lösungen, die überall im geforderten Koordinatenbereich existieren, die für $\xi = \infty$ verschwinden und nur bei $\xi = +1$ unbeschränkt sind. Es sind dieses die Lösungen, die Wilson vorgeschlagen hat ([4] II, § 6). Untersucht man nun die zu diesen Lösungen gehörigen Energiewerte mit Hilfe der Formeln (4a) und (4b) für kleine und große Kernabstände, so erhält man genau die Formeln (18) und (19)[2]). Die genannten Lösungen existieren nicht bei allen Zuständen für alle Kernabstände. Soweit unsere numerischen Rechnungen gehen, gibt es bei den Zuständen $(1\,s\sigma)$ und $(2\,p\sigma)$ für mittlere Abstände keine gemeinsame Wurzeln[3]), dagegen bei $(3\,d\sigma)$ und $(2\,p\pi)$ für alle Kernabstände; auch stimmen die Energiewerte dann innerhalb der Grenzen der Rechengenauigkeit mit den Eigenwerten der wahren Eigenfunktionen überein. Nun werden

[1]) Das folgt aus einer Untersuchung des asymptotischen Verhaltens der Differenzengleichungen (14d) und (15) bei Hylleraas. — [2]) Dieser Umstand hat den Verfasser anfangs veranlaßt anzunehmen, daß die von anderen Autoren nach numerischen und Störungsverfahren berechneten Eigenwerte den singulären Lösungen L_2 zuzuordnen seien. Er ist den Herren Hund und Pauli zu größtem Danke dafür verpflichtet, daß sie ihn durch Angabe der Substitution (6) auf die richtige Fährte gewiesen haben. — [3]) Die Vermutung von Wilson, daß man bei $(1\,s\sigma)$ die Burrausche Kurve erhält ([4] S. 623), ist also nicht zutreffend; allerdings muß man die numerische Rechnung bei T_2 sehr weit — etwa bis zur 20. Näherung — treiben, um das einzusehen.

diese Lösungen für $n_3 = 0$ nur logarithmisch unendlich ([4] S. 622), mögen sie nun für alle $\varkappa$ existieren oder nicht. Will man also diese Lösungen ausschließen, da sie offenbar neben den regulären Eigenfunktionen keine physikalische Bedeutung haben, so genügt es nicht, quadratische Integrierbarkeit zu fordern, sondern man muß Regularität für die Eigenfunktionen verlangen, wie der Verfasser auch schon bei früherer Gelegenheit ausgeführt hat[1]).

Die Frage nach dem kontinuierlichen Eigenwertspektrum erledigt sich sehr einfach. Die Forderung T_η bleibt bei negativem λ^2 bestehen, dagegen kommt T_3 in Fortfall, da dann — wie man aus (5) erkennt — alle Lösungen im $\lim \xi \to +\infty$ beschränkt bleiben. Die Eigenfunktionen ergeben sich als lineare Kombinationen der Lösungen (7), (8), (12) mit den entsprechenden, die durch Vertauschung von λ mit $-\lambda$ entstehen. Da nur *eine* Relation zwischen den drei Konstanten besteht, gibt es zu jedem Kernabstand und jedem positiven Energiewert Eigenfunktionen.

Gießen, im Dezember 1933.

---

[1]) G. Jaffé, ZS. f. Phys. **66**, 770, 1930.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Reichs-Universität, Utrecht.)

Bemerkung zu der Arbeit von L. Farkas und S. Levy[1]): „Messung der Intensitätsverteilung und Breite von prädissoziierenden Linien des AlH-Moleküls".

Von **H. C. Burger** und **P. H. van Cittert** in Utrecht.

(Eingegangen am 15. Dezember 1933.)

In der zitierten Arbeit geben die Verfasser die Breiten von Bandenlinien von AlH, die sie mit einem Fabry-Perotschen Interferometer gemessen haben. Die mitgeteilte Breite scheint mit wachsender Rotationsquantenzahl zuzunehmen; jedoch sind die Messungen der Linien nicht alle mit demselben Plattenabstand des Interferometers gemacht. Es fällt auf, daß in der Reihe der Linien P (11) bis P (22) sich die Breite beim Übergang zu einem anderen Plattenabstand sprunghaft ändert, und zwar ist sie um so größer, je kleiner der Plattenabstand ist. Es liegt also nahe anzunehmen, daß diese Verbreiterungen nicht reell sind, sondern durch den Apparat hervorgerufen werden. In der Tat ist wegen der Apparatverbreiterung nicht korrigiert worden. Wie wir in unserer Arbeit „Wahre und scheinbare Breite von Spektrallinien"[2]) gezeigt haben, wird die beobachtete „scheinbare Breite" S einer Spektrallinie nicht nur durch die „wahre Breite" W, sondern auch durch die „Apparatbreite" A bestimmt. Die Beziehung zwischen S, W und A für das Fabry-Perotsche Interferometer ist gegeben durch:

$$S^2 = A^2 + 2{,}15\,W^2 \qquad \text{für} \quad 0 < W < 0{,}46\,A$$

und

$$S = 0{,}80\,A + 0{,}81\,W \quad \text{für} \quad 0{,}46\,A < W < 2\,A.$$

Aus den Angaben der Verfasser ist es nicht möglich, die Apparatbreite zu bestimmen, weil die Fehler der Platten und der „effektive Reflexionskoeffizient"[3]) nicht bekannt sind. Nehmen wir jedoch an, daß A von derselben Größenordnung war wie bei dem von uns damals verwendeten Interferometer, so können wir die angegebene scheinbare Breite auf die wahre Breite korrigieren. Das Resultat ist in den Tabellen 1 und 2 angegeben:

---

[1]) L. Farkas u. S. Levy, ZS. f. Phys. **84**, 195, 1933. — [2]) H. C. Burger u. P. H. van Cittert, ebenda **44**, 58, 1927. — [3]) H. C. Burger u. P. H. van Cittert, ebenda **44**, 66, 1927.

Tabelle 1.

Druck mm	Linie	Etalon mm	Von Farkas und Levy angegebene scheinbare Breite Å	Berechnete wahre Breite Å
15	$P(15)$	15	0,026	0,021
50	$P(11)$	15	0,027	0,022
	$P(15)$	15	0,026	0,021
	$P(17)$	10	0,036	0,028
	$P(18)$	10	0,030	0,024
600	$P(15)$	10	0,042	0,033
	$P(15)$	10	0,043	0,034
	$P(15)$	10	0,039	0,029
	$P(16)$	10	0,042	0,033
	$P(17)$	10	0,042	0,033
	$P(18)$	10	0,038	0,028

Tabelle 2.

Druck mm	Linie	Etalon mm	Von Farkas und Levy angegebene scheinbare Breite Å	Berechnete wahre Breite Å
600	$P(20)$	5	0,049	0,027
	$P(20)$	5	0,043	0,020
	$P(21)$	3	0,10	?
	$P(21)$	2	0,090	0,020
	$P(21)$	2	0,090	0,020
	$P(22)$	2	0,14	0,090
	$P(22)$	2	0,14	0,090

Den dritten Wert (?) der Tabelle 2 haben wir fortgelassen, weil es unmöglich ist, daß bei größerem Plattenabstand (3 mm) die Linie breiter ist als bei kleinerem Abstand (2 mm).

Mit dem zwar willkürlich angenommenen, aber plausiblen Wert für die Apparatbreite ergeben sich die Breiten aller Linien, ausgenommen $P(22)$, als von der Rotationsquantenzahl unabhängig. Es ist also fraglich, ob der von Farkas und Levy behauptete Effekt reell ist oder nur auf Apparatverbreiterung zurückzuführen ist. Selbstverständlich wären in diesem Falle die Temperaturangaben viel zu hoch.

Über die Magnetostriktion von ferromagnetischen Ellipsoiden.

I. Theorie.

Von **R. Becker** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Dezember 1933.)

1. Einleitung. 2. Thermodynamische Theorie der Magnetostriktion; Einfluß des Entmagnetisierungsfaktors. 3. Effekte im Gebiet der technischen Sättigung. 4. Der durch die Drehprozesse bedingte Anteil der Volumenänderung. Anhang: Änderung des Entmagnetisierungsfaktors bei einer Dehnung.

Bezeichnungen und Abkürzungen.

V = Volumen,

Ms. = Magnetostriktion,

b = Dv. = Dimensionsverhältnis des Ellipsoids,

N = Entmagnetisierungsfaktor,

H = äußere Feldstärke,

J_s = Magnetisierung bei der technischen Sättigung,

NJ_s = Scherungsfeldstärke,

$H_i = H - NJ$ = innere Feldstärke,

H_{is} = Sättigungsfeldstärke,

A_{11}, A_{22}, A_{33} = Dehnungen in Richtungen der Hauptachsen des Ellipsoids,

π_{11}, π_{22}, π_{33} = die zugehörigen Zugspannungen,

p = hydrostatischer Druck,

$\omega = A_{11} + A_{22} + A_{33}$ = relative Volumenänderung,

E, G, k = Dehnungs-, Schub- und Kompressionsmodul,

μ = Querkontraktion,

K = Konstante der magnetischen Kristallenergie („Anisotropie"-Konstante),

$\varepsilon = \frac{1}{VJ_s}\frac{\partial (VJ_s)}{\partial \omega}$ = relative Volumenabhängigkeit von VJ_s,

$\varkappa = \frac{1}{VK}\frac{\partial (VK)}{\partial \omega}$ = relative Volumenabhängigkeit von VK,

$a = -\frac{1}{N}\frac{\partial N}{\partial A_{11}}$ = relative Änderung von N bei einer Längsdehnung.

1. Die bisher durchgeführten Theorien der Magnetostriktion gehen von der Annahme aus, daß ein Ferromagnetikum im Zustand der technischen

Sättigung durch ein Raumgitter von lauter unter sich parallelen magnetischen Dipolen zu beschreiben ist. Durch Berechnung der magnetischen Wechselwirkungsenergie dieser Dipole erhält man die Ms. als diejenige Verzerrung, bei welcher die Summe aus dieser magnetischen Energie und der rein elastischen Verzerrungsenergie ihr Minimum hat. Dabei ergeben sich für die Ms. Werte, welche zwar in roher Größenordnung mit der Beobachtung übereinstimmen, jedoch sowohl der wirklichen Größe wie auch häufig dem Vorzeichen nach mit dem Experiment in Widerspruch stehen. Hayasi[1]), Powell[2]) und McKeehan[3]) haben darauf hingewiesen, daß das oben angedeutete Modell noch eine Abhängigkeit der Ms. von der Gestalt erwarten läßt. Z. B. muß bei einem gestreckten Rotationsellipsoid die Ms. noch von dessen Dimensionsverhältnis b abhängen.

Diese Abhängigkeit der Ms. vom Dimensionsverhältnis soll im folgenden theoretisch und experimentell näher untersucht werden. Auf die wirklich vorliegenden Ferromagnetika sind die oben genannten Arbeiten deswegen nicht anwendbar, weil ihnen die vom Experiment nicht bestätigte Vorstellung eines idealen Dipolgitters zugrunde liegt. Wir werden zunächst zeigen, daß sich der Einfluß des Dv. ganz unabhängig von jeder atomaren Theorie der Ms. streng angeben läßt. Die für den Längseffekt errechnete Formel wird an einer Reihe von Ellipsoiden mit verschiedenem Dv. experimentell bestätigt.

Eine besondere Untersuchung ist sodann dem Volumeneffekt der Ms. gewidmet. *In der Abhängigkeit des Volumens von der Feldstärke lassen sich theoretisch und experimentell deutlich drei Gebiete unterscheiden*: Bei kleinen Feldstärken (d. h. vor einem merklichen Einsetzen der Drehprozesse) ist die Volumenänderung proportional mit H^2 und wird allein durch das Dv. des Ellipsoids bestimmt. Bei großen Feldern (d. h. oberhalb der technischen Sättigung) wächst das Volumen streng linear mit H, wobei die Steigung durch die Volumenabhängigkeit der spontanen Magnetisierung bestimmt ist. Dazwischen existiert ein Übergangsgebiet, in welchem die Volumenänderung durch die Drehprozesse beeinflußt wird. Aus der gemessenen ω—H-Kurve läßt sich der auf die Drehprozesse zurückzuführende Anteil ω_K der Volumenänderung entnehmen. Er gestattet einen quantitativen Rückschluß auf die Volumenabhängigkeit der für den kubischen Kristall charakteristischen magnetischen Anisotropie-Konstante K.

---

[1]) T. Hayasi, ZS. f. Phys. **72**, 177, 1931. — [2]) F. C. Powell, Proc. Cambr. Phil. Soc. **27**, 561, 1931. — [3]) L. W. McKeehan, Phys. Rev. **43**, 1022, 1933.

2. In diesem Abschnitt betrachten wir die Ms. eines ferromagnetischen gestreckten Rotationsellipsoids von gegebenem Dv. b für den Fall, daß es nach seiner Rotationsachse magnetisiert wird. Wir benutzen dazu lediglich den Satz, daß die bei einem reversiblen isothermen Prozeß zu leistende Arbeit unabhängig vom Weg ist[1]). Als Arbeitsvorgänge sollen ausschließlich mechanische Arbeiten in Betracht gezogen werden, nämlich Verschiebungen des ganzen Ellipsoids im Feld eines ideal harten, permanenten Magneten und Dilatationen bzw. Kompressionen in Richtung seiner drei Hauptachsen. Die Bewegung im Magnetfeld soll stets so ausgeführt werden, daß das äußere Feld und damit auch die Magnetisierung in die Richtung der Rotationsachse fällt. Bedeutet V das Volumen des Ellipsoids, J die Magnetisierung (magnetisches Moment pro cm³), so ist $VJ\frac{\partial H}{\partial s}$ die vom Feld auf das Ellipsoid als Ganzes ausgeübte Kraft. Um das Ellipsoid zu einer Stelle mit einer um $\mathrm{d}H$ größeren Feldstärke zu bewegen, haben wir also die Arbeit $-VJ\,\mathrm{d}H$ aufzuwenden. Bedeuten ferner π_{11}, π_{22}, π_{33} die in Richtung der drei Hauptachsen wirkenden Zugspannungen und A_{11}, A_{22}, A_{33} die zugehörigen Dehnungen, so ist die bei einer Gestaltsänderung aufzuwendende Arbeit $V(\pi_{11}\,\mathrm{d}A_{11}+\pi_{22}\,\mathrm{d}A_{22}+\pi_{33}\,\mathrm{d}A_{33})$. Wegen der Kleinheit der praktisch überhaupt in Betracht kommenden Werte der $A_{11}\ldots$ darf hier der Faktor V durch das Volumen V_0 des noch nicht magnetisierten Ellipsoids ersetzt werden. Wir knüpfen unsere weiteren Betrachtungen an die Forderung, daß der Ausdruck

$$-VJ\,\mathrm{d}H-V_0(A_{11}\,\mathrm{d}\pi_{11}+A_{22}\,\mathrm{d}\pi_{22}+A_{33}\,\mathrm{d}\pi_{33})$$

ein vollständiges Differential der vier Größen H, π_{11}, π_{22}, π_{33} sein muß. Damit erhalten wir die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} V_0\frac{\partial A_{11}}{\partial H}&=\frac{\partial(VJ)}{\partial\pi_{11}},\\ &\cdots\cdots\cdots\\ &\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

für die relativen Längenänderungen mit wachsender Feldstärke bei konstant gehaltenen äußeren Kräften. Addition der drei Gleichungen gibt den relativen Volumenzuwachs

$$\omega=A_{11}+A_{22}+A_{33}.$$

[1]) Eine ähnliche Rechnung findet sich bereits bei F. Kolácek, Ann. d. Phys. **14**, 177, 1904.

Da eine Vergrößerung des hydrostatischen Druckes p um dp gleichbedeutend ist mit einer Erniedrigung aller drei Zugspannungen π_{11}, π_{22}, π_{33} um dp, so folgt

$$V_0 \frac{\partial \omega}{\partial H} = -\frac{\partial (VJ)}{\partial p} \tag{2}$$

für die Volumenänderung mit der Feldstärke[1]).

Wir charakterisieren nun das Material des Ellipsoids durch seine speziellen elastischen und magnetischen Eigenschaften. Es sei bekannt die Magnetisierung J als Funktion der Verzerrungen A_{11}, A_{22}, A_{33} sowie der wirksamen Feldstärke H_i

$$J = J(A_{11}, A_{22}, A_{33}, H_i). \tag{3}$$

Dabei ist H_i gegeben durch

$$H_i = H - NJ, \tag{4}$$

wo N den Entmagnetisierungsfaktor bedeutet. Als Funktion von H_i betrachtet, bedeutet also (3) die gescherte Magnetisierungskurve bei gegebenen Werten der $A_{11}, \ldots$ Weiterhin setzen wir

$$\left(\frac{\partial A_{11}}{\partial \pi_{11}}\right)_H = \frac{1}{E}, \quad \frac{\partial A_{22}}{\partial \pi_{11}} = \frac{\partial A_{33}}{\partial \pi_{11}} = -\frac{\mu}{E}, \tag{5}$$

wo E den Dehnungsmodul und μ die Querkontraktion bedeutet. Der Kompressionsmodul k und der Schubmodul G sind mit den Größen μ und E verknüpft durch

$$\frac{1-2\mu}{E} = \frac{1}{3k} \quad \text{und} \quad \frac{1+\mu}{E} = \frac{1}{2G}. \tag{5a}$$

---

[1]) Eine experimentelle Prüfung von (2) an Hand vorliegender Messungen ist dadurch möglich, daß Steinberger (Physics **4**, 153, 1933) für einige Fe—Ni-Legierungen im Bridgmanschen Laboratorium die Druckabhängigkeit der Magnetisierung beobachtete, während Masiyama (Sc. Rep. Toh. Univ. **20**, 574, 1931) Messungen über die mit der Magnetisierung verbundene Volumenänderung ausgeführt hat. Bei der Legierung mit 40% Nickel beobachtete Steinberger im Sättigungsgebiet eine Erniedrigung der Induktion B um etwa 880 Gauß bei Erhöhung des Druckes auf 12300 kg/cm². Für eine Druckzunahme um 1 dyn/cm² folgt daraus

$$-\frac{1}{V}\frac{\partial (VJ)}{\partial p} = \frac{880}{4\pi \cdot 12300 \cdot 10^6} = 0{,}57 \cdot 10^{-8}.$$

Bei der gleichen Legierung maß Masiyama für ein Feld von 1000 Ørsted die Volumenzunahme $\omega = 62 \cdot 10^{-7}$ bei praktisch linearem Anstieg. Dem entspricht also für die linke Seite von (2) ein Wert $\frac{\partial \omega}{\partial H} = 0{,}62 \cdot 10^{-8}$. Die an den übrigen Legierungen von Steinberger ausgeführten Messungen sind in diesem Zusammenhang nicht gut verwendbar, weil die in seiner Apparatur erreichbare Feldstärke von 100 Ørsted nicht zur Sättigung ausreichte.

Da wir es nur mit äußerst kleinen Verzerrungen zu tun haben, dürfen wir annehmen, daß VJ nur linear von $A_{11}, \ldots$ abhängt, und daß daher $\frac{\partial (VJ)}{\partial \pi_{11}}$ usw. die Verzerrungen nicht mehr enthält. Daher können wir als Integral von (1) schreiben

$$A_{11} = \frac{1}{V_0} \frac{\partial}{\partial \pi_{11}} \int_0^H VJ \, \mathrm{d}H, \tag{6}$$

da ja die Differentiation bei fester oberer Grenze H des Integrals auszuführen ist. Weiterhin dürfen wir hier bei der Berechnung des Integrals auf der rechten Seite die während der Magnetisierung vor sich gehende kleine Änderung von V und N vernachlässigen. Dann wird, wegen

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}H_i + N \, \mathrm{d}J,$$

$$\int_0^H VJ \, \mathrm{d}H = \int_0^{H_i} VJ \, \mathrm{d}H_i + \tfrac{1}{2} NVJ^2.$$

Nach (6) ist dieser Ausdruck bei konstantem äußeren Feld H nach π_{11} zu differenzieren. Dabei ist zu beachten, daß wegen (4) auch die obere Grenze H_i des Integrals von π_{11} abhängt. Wir erhalten

$$V_0 A_{11} = \int_0^{H_i} \left(\frac{\partial (VJ)}{\partial \pi_{11}}\right)_{H_i} \mathrm{d}H_i - VJ \left(\frac{\partial (NJ)}{\partial \pi_{11}}\right)_H + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial (NVJ^2)}{\partial \pi_{11}}\right)_H. \tag{6a}$$

Die beiden letzten Glieder geben zusammen

$$-VJ^2 \frac{\partial N}{\partial \pi_{11}} + \frac{1}{2} J^2 \frac{\partial (NV)}{\partial \pi_{11}} = \frac{1}{2} J^2 V \left(\frac{N}{V} \frac{\partial V}{\partial \pi_{11}} - \frac{\partial N}{\partial \pi_{11}}\right),$$

während das erste Glied auf der rechten Seite die Gestalt des Körpers nicht mehr enthält.

Nun ist

$$\frac{\partial}{\partial \pi_{11}} = \frac{1}{E} \frac{\partial}{\partial A_{11}} - \frac{\mu}{E} \frac{\partial}{\partial A_{22}} - \frac{\mu}{E} \frac{\partial}{\partial A_{33}}$$

und

$$\frac{\partial V}{\partial A_{11}} = \frac{\partial V}{\partial A_{22}} = \frac{\partial V}{\partial A_{33}} = V.$$

Also wird

$$\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial \pi_{11}} = \frac{1 - 2\mu}{E} = \frac{1}{3k}.$$

Die Abhängigkeit des Entmagnetisierungsfaktors N von den Verzerrungen können wir durch die *eine* Zahl a kennzeichnen[1]):

$$N = N_0\left(1 - a\left\{A_{11} - \tfrac{1}{2}\left(A_{22} + A_{33}\right)\right\}\right). \tag{6b}$$

Denn N muß symmetrisch von A_{22} und A_{33} abhängen und darf sich nicht ändern, wenn $A_{11} = A_{22} = A_{33}$ ist. Dann wird

$$\frac{\partial N}{\partial \pi_{11}} = -N_0 a \frac{1+\mu}{E} = -\frac{N_0 a}{2G}$$

und

$$\frac{\partial N}{\partial \pi_{22}} = \frac{N_0 a}{4G}.$$

Somit erhalten wir nach (6a) für den Längseffekt

$$A_{11} = \frac{1}{V}\int_0^{H_i} \frac{\partial (VJ)}{\partial \pi_{11}}\,\mathrm{d}H_i + \frac{1}{2}J^2 N\left(\frac{1}{3k} + \frac{a}{2G}\right) \tag{7}$$

und für den Quereffekt

$$A_{22} = \frac{1}{V}\int_0^{H_i} \frac{\partial (VJ)}{\partial \pi_{22}}\,\mathrm{d}H_i + \frac{1}{2}J^2 N\left(\frac{1}{3k} - \frac{a}{4G}\right). \tag{7a}$$

Daraus folgt für den Volumeneffekt $\omega = A_{11} + A_{22} + A_{33}$ unter Berücksichtigung der Regel $\frac{\partial}{\partial \pi_{11}} + \frac{\partial}{\partial \pi_{22}} + \frac{\partial}{\partial \pi_{33}} = -\frac{\partial}{\partial p}$:

$$\omega = -\frac{1}{V}\int_0^{H_i} \frac{\partial (VJ)}{\partial p}\,\mathrm{d}H_i + \frac{1}{2}\frac{J^2 N}{k}. \tag{8}$$

Aus (7) und (8) erhalten wir eine einfache Aussage über den Einfluß des Entmagnetisierungsfaktors N. Da H_i nach (4) eindeutig mit J verknüpft ist, und da für den (unendlich langen) Stab N gleich Null ist, können wir sagen:

Bei gleichen Werten der Magnetisierung ist beim Ellipsoid

der Längseffekt um $\frac{1}{2}J^2 N\left(\frac{1}{3k} + \frac{a}{2G}\right)$ größer als beim Stab, (9, 1)

der Quereffekt um $\frac{1}{2}J^2 N\left(\frac{1}{3k} - \frac{a}{4G}\right)$ größer als beim Stab, (9, 2)

der Volumeneffekt um $\frac{1}{2}J^2 N\frac{1}{k}$ größer als beim Stab. (9, 3)

[1]) Die numerische Berechnung von a erfolgt im Anhang.

Hier ist k der Kompressionsmodul, G der Schubmodul und $a = -\frac{1}{N}\frac{\partial N}{\partial A_{11}}$. Die Aussage (9, 1) wird in II zum Gegenstand einer besonderen experimentellen Prüfung gemacht.

3. Von besonderem Interesse ist das *Gebiet oberhalb der technischen Sättigung* ($J = J_s$). Bedeutet H_{is} die zur Sättigung erforderliche innere Feldstärke, so können wir in diesem Gebiet die obere Grenze des in (7) und (8) stehenden Integrals zerlegen in die beiden Summanden

$$H_i = H_{is} + (H - H_{is} - J_s N).$$

Dann lautet (7) für $H > H_{is} + J_s N$

$$A_{11} = \frac{1}{V}\int_0^{H_{is}} \frac{\partial (VJ)}{\partial \pi_{11}}\,\mathrm{d}H_i - \frac{1}{V}\frac{\partial (VJ_s)}{\partial \pi_{11}} H_{is} + \frac{1}{V}\frac{\partial (VJ_s)}{\partial \pi_{11}}(H - J_s N) + \frac{1}{2} J_s^2 N\left(\frac{1}{3k} + \frac{a}{2G}\right). \tag{10}$$

Wir erhalten, in Übereinstimmung mit (1), für A_{11} als Funktion von H eine Gerade, deren Neigung durch $\frac{1}{V}\frac{\partial (VJ_s)}{\partial \pi_{11}}$ gegeben ist. Extrapoliert man diese Gerade bis zum Scherungsfeld $H = J_s N$, so ergibt sich eine Dehnung, die nach (10) aus dem Materialeffekt

$$\frac{1}{V}\int_0^{H_{is}} \frac{\partial (VJ)}{\partial \pi_{11}}\,\mathrm{d}H_i - \frac{1}{V}\frac{\partial (VJ_s)}{\partial \pi_{11}} H_{is} = \frac{1}{V}\int_0^{\infty} \frac{\partial (VJ - VJ_s)}{\partial \pi_{11}}\,\mathrm{d}H_i$$

und dem Formeffekt

$$\frac{1}{2} J_s^2 N\left(\frac{1}{3k} + \frac{a}{2G}\right)$$

besteht. Man beachte, daß der so definierte Materialeffekt von dem speziell für H_{is} gewählten Zahlenwert nicht mehr abhängt, sobald dieser Wert nur irgendwo oberhalb der technischen Sättigung liegt.

Zur weiteren Diskussion machen wir die *Annahme*, daß bei elastischen Verzerrungen der Wert der spontanen Magnetisierung oder der mit ihr gleichbedeutenden technischen Sättigung J_s nur durch Volumenänderungen beeinflußt wird; J_s soll eine Funktion von $\omega = A_{11} + A_{22} + A_{33}$ allein sein. (Eine experimentelle Prüfung dieser Annahme kann, wie wir nachher zeigen, durch einen Vergleich des Anstiegs von A_{11} und ω bei großen Feldern erfolgen; nach unserer Annahme müßte $\frac{\partial A_{11}}{\partial H} = \frac{1}{3}\frac{\partial \omega}{\partial H}$ sein).

Es ist nun physikalisch sinnvoller, nicht die auf die Volumeneinheit, sondern die auf die Masseneinheit bezogene Magnetisierung oder, was auf dasselbe hinausläuft, das Produkt VJ zur quantitativen Beschreibung zu benutzen. Wir kennzeichnen daher jene Abhängigkeit durch eine Zahl ε, indem wir setzen[1])

$$VJ_s = V^0 J_s^0 (1 + \varepsilon\omega). \tag{11}$$

Dann wird

$$\frac{\partial (VJ_s)}{\partial \pi_{11}} = VJ_s \frac{\varepsilon}{3k} \tag{11a}$$

und

$$\frac{\partial (VJ_s)}{\partial p} = - VJ_s \frac{\varepsilon}{k}. \tag{11b}$$

Damit folgt für die Steigung des Längseffektes im Sättigungsgebiet

$$\frac{\partial A_{11}}{\partial H} = \frac{J_s \varepsilon}{3k}. \tag{12}$$

Entsprechend ergibt sich für den Volumeneffekt

$$\omega = - \frac{1}{V} \int_0^{H_{is}} \frac{\partial (VJ)}{\partial p} \, \mathrm{d}H_i - \frac{J_s \varepsilon}{k} H_{is} + \frac{J_s \varepsilon}{k} (H - NJ_s) + \frac{1}{2} \frac{J_s^2 N}{k}. \tag{13}$$

Wir wollen den durch (8) und (13) gegebenen Verlauf der Funktion $\omega = \omega (H)$ für ein weiches Ferromagnetikum näher diskutieren. Bei großen Werten des Entmagnetisierungsfaktors (Kugel oder nicht zu langes Ellipsoid) ist der Anfangsteil der Magnetisierungskurve im wesentlichen durch die Bedingung $H_i \sim 0$, d. h. $J = H/N$ bestimmt. Der Beitrag des in (8) stehenden Integrals beginnt, wie sich zeigen wird, in der Regel erst dann merkbar zu werden, wenn durch die Drehprozesse die Richtung der spontanen Magnetisierung wesentlich aus der kristallographisch gegebenen Vorzugsrichtung herausgedreht wird[2]). Dann beginnt also die $\omega (H)$-Kurve mit einer Parabel

$$\omega = \frac{1}{2} \frac{H^2}{kN}, \tag{14}$$

---

[1]) Da man auch bei konstantem Volumen durch starke Felder ein Anwachsen von J_s erzwingen kann, müßte (11) eigentlich lauten:

$$VJ = V^0 J_s^0 (1 + \varepsilon\omega + \vartheta H),$$

mit einer neuen Konstanten ϑ. Diese hat aber für die Überlegungen des Textes keine Bedeutung. — [2]) Ein abweichendes Verhalten zeigt die von Steinberger (l. c.) benutzte Eisensorte, bei welcher wesentlich unterhalb der Koerzitivkraft bereits ein merklicher Volumeneffekt vorhanden ist. In diesem Falle wäre die Formel (15) des Textes noch durch einen entsprechenden Summanden ω_0 zu vervollständigen. Vgl. dazu die Messungen in II, insbesondere die dortige Fig. 6.

welche, bis zum Scherungsfeld NJ_s extrapoliert (Punkt B' der Fig. 1), dort den Wert

$$\omega_F = \frac{1}{2}\frac{J_s^2 N}{k}$$

erreichen und die Tangentenrichtung $\frac{\partial \omega}{\partial H} = \frac{J_s}{k}$ haben würde.

Oberhalb der technischen Sättigung dagegen haben wir nach (13) den linearen Verlauf

$$\omega = \omega_K + \omega_F + \frac{J_s \varepsilon}{k}(H - N J_s), \tag{15}$$

entsprechend etwa der Geraden CD in Fig. 1. Dabei haben wir zur Abkürzung den „Kristalleffekt"

$$\omega_K = -\frac{1}{V}\int_0^{H_{is}} \frac{\partial (VJ)}{\partial p}\, \mathrm{d}H_i - \frac{J_s \varepsilon}{k} H_{is} \tag{16}$$

und den „Formeffekt"

$$\omega_F = \frac{1}{2}\frac{J_s^2 N}{k} \tag{17}$$

eingeführt. Die Bezeichnung „Kristalleffekt" werden wir nachher dadurch rechtfertigen, daß wir ihn auf die Volumenabhängigkeit der Kristallenergie zurückführen. In der den wirklichen Verhältnissen beim Eisen qualitativ entsprechenden Fig. 1 ist die Strecke $\overline{EB'} = \omega_F$, während der durch die

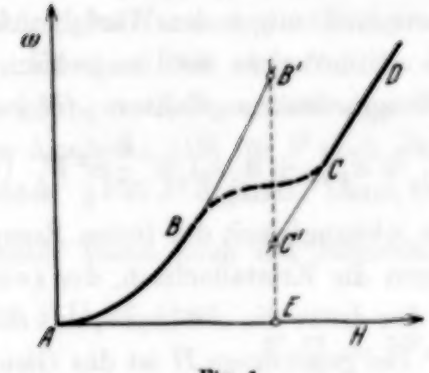


Fig. 1.

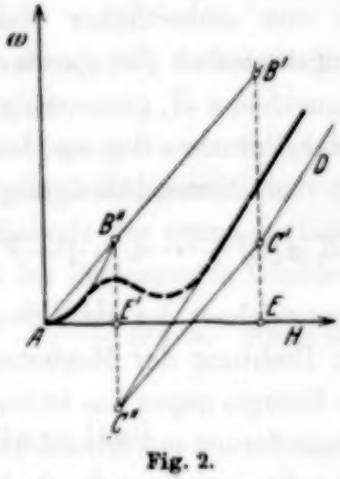


Fig. 2.

rückwärtige Verlängerung der Geraden CD erhaltene Schnittpunkt C' mit der Geraden EB' die Strecke $B'C' = -\omega_K$ liefert (ω_K ist beim Eisen negativ). Aus dem Anfangsteil AB und dem Endteil CD entsteht die gesamte ω (H)-Kurve durch eine geeignete Überbrückung der „Lücke" BC, etwa durch die in Fig. 1 punktierte Kurve.

Die ω (H)-Kurve für ein aus dem gleichen Material bestehendes Ellipsoid mit kleinerem Entmagnetisierungsfaktor folgt aus der Fig. 2 auf Grund unserer Formeln in einfacher Weise mit Hilfe der aus Fig. 1 übernommenen Punkte B', C', D: Die Punkte B' und E rücken geradlinig auf den Anfangspunkt A zu und gehen etwa in die Punkte B'' und E' über. Dabei verhalten sich die Strecken $AB'' : AB'$ und $AE' : AE$ wie der neue Entmagnetisierungsfaktor N' zum alten N. Der Punkt C' verschiebt sich parallel zur Geraden AB', so daß $B'C' = B''C''$ bleibt. Der Anfangsteil der neuen $\omega(H)$-Kurve ist jetzt diejenige Parabel, welche von A aus durch B'' geht, der Endteil die Gerade $C''D'$, die durch C'' parallel zur Geraden $C'D$ gezogen werden kann. Man sieht, daß mit kleiner werdendem N der parabelförmige Anfangsteil immer mehr verschwindet, so daß schließlich bei negativem ω_K die Kurve sogleich mit negativen Werten von ω zu beginnen scheint. Ob die neue Gerade $C''D'$ unter oder über der alten Geraden $C'D$ liegt, hängt allein vom Wert von ε ab. Für $\varepsilon = {}^1/_2$ fallen beide Geraden zusammen, für $\varepsilon > {}^1/_2$ liegt die zum kleineren Entmagnetisierungsfaktor gehörende Gerade höher, für $\varepsilon < {}^1/_2$ liegt sie tiefer. Aus dem geschilderten Sachverhalt wird verständlich, wieso die in der Literatur vorliegenden Messungen bei kritikloser Wahl von Feldstärke und Körpergestalt zu höchst widerspruchsvollen Ergebnissen führen mußten.

4. Zur *theoretischen Deutung des* oben in (15) und (16) definierten *Kristalleffektes* ω_K betrachten wir die freie Energie F eines Einkristallstückes von einheitlicher Magetisierungsrichtung. $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ seien die Richtungskosinusse der spontanen Magnetisierung J_s, η_1, η_2, η_3 diejenigen des Magnetfeldes H, gemessen gegen die drei Richtungen der Würfelkanten. Ist V das Volumen des ins Auge gefaßten Stückes, so wird in bekannter Weise[1]) bei Vernachlässigung des Entmagnetisierungsfaktors ($N = 0$)

$$F = VK(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \cdots + \cdots) - VJ_sH(\alpha_1\eta_1 + \alpha_2\eta_2 + \alpha_3\eta_3) + \frac{k}{2}\omega^2 V_0. \quad (18)$$

Hier kennzeichnet der erste Summand die Abhängigkeit der freien Energie von der Richtung der Magnetisierung gegen die Kristallachsen, der zweite gibt die Energie gegen das äußere Feld H, der dritte die elastische, mit einer Volumenänderung ω verbundene Energie. Bei gegebenem H ist das Gleichgewicht gekennzeichnet durch diejenigen Werte von $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ und ω, welche F zum Minimum machen. Den Verzerrungsanteil der magnetischen Energie haben wir in (18) fortgelassen. Er ist zwar entscheidend für die Vorgänge im Gebiet der Anfangspermeabilität, bei denen nur Übergänge von J_s

[1]) Vgl. etwa: R. Becker, Theorie der Elektrizität **2**, Leipzig 1933, Gleichung (33, 12).

aus einer Würfelkante in eine andere erfolgen, die aber im wesentlichen ohne Volumenänderung zu verlaufen scheinen (abgesehen vom reinen Formeffekt $J^2N/2k$). Für unsere Zwecke ist die Abhängigkeit der Anisotropiekonstanten wie der spontanen Magnetisierung von der Volumenänderung wichtig. Wir setzen daher

$$VK = V^0K^0(1+\varkappa\omega) \tag{19}$$

und wie oben (11) $VJ = V^0J_s^0(1+\varepsilon\omega)$. Mit den so definierten Zahlen $\varkappa$ und ε erhalten wir aus $\partial F/\partial\omega = 0$:

$$k\omega = \varepsilon J_s^0 H(\alpha_1\eta_1 + \alpha_2\eta_2 + \alpha_3\eta_3) - \varkappa K(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \cdots + \cdots). \tag{20}$$

Um hieraus ω als Funktion von H zu berechnen, hätten wir für α_1, α_2, α_3 diejenigen Werte einzusetzen, die F bei gegebenem H und ω zu einem Minimum machen. Wir begnügen uns mit dem Verlauf oberhalb der technischen Sättigung. Hier wird $\alpha_i = \eta_i$, so daß wir bekommen

$$k\omega = -\varkappa K(\eta_1^2\eta_2^2 + \cdots +) + \varepsilon J_s H. \tag{21}$$

[Für $H = 0$ sind stets zwei der $\alpha_i = 0$, das dritte $= \pm 1$, so daß (20) hier den Wert $\omega = 0$ ergibt.] Beim isotropen polykristallinen Material haben wir über alle Richtungen η_i zu ermitteln. Dabei wird z. B. $\overline{\eta_1^2\eta_2^2} = \frac{1}{15}$. Durch Vergleich mit (15) erhalten wir somit als Ausdruck für den der Messung zugänglichen Kristalleffekt

$$\omega_K = -\frac{\varkappa K}{5k}. \tag{22}$$

Er enthält die Anisotropiekonstante K, ihre durch (19) definierte Volumenabhängigkeit $\varkappa$ und die Kompressionsmodul k.

Übrigens läßt sich für den Fall der Sättigung durch die gleiche Betrachtung auch die vollständige Formel (13) bzw. (15) gewinnen, wenn man den Ausdruck (18) für F noch durch die „Energie des entmagnetisierenden Feldes" $\frac{1}{2}VNJ^2$ ergänzt. Dann tritt im Fall der Sättigung in Gleichung (21) rechter Hand noch der Summand $-\frac{1}{2}\frac{N}{V}\frac{\partial(VJ_s^2)}{\partial\omega}$ hinzu. Nach dem Ansatz (11) ist aber

$$VJ_s^2 = V^0J_s^{02}(1+(2\varepsilon-1)\omega),$$

so daß der in (21) hinzukommende Summand auch lautet:

$$-\frac{1}{2}NJ_s^2(2\varepsilon-1) = -\varepsilon NJ_s^2 + \frac{1}{2}NJ_s^2,$$

in vollständiger Übereinstimmung mit dem von N abhängigen Beitrag zu (13).

Hinsichtlich der experimentellen Prüfung vorstehender Überlegungen verweise ich auf die nachfolgende Arbeit von Max Kornetzki.

Sowohl durch seine gleichzeitig ausgeführten Messungen wie auch durch viele kritische Diskussionen hat Herr Dr. Kornetzki die vorliegende Arbeit ganz wesentlich gefördert.

Berlin-Charlottenburg, Institut für theor. Physik an der Technischen Hochschule Berlin, im Dezember 1933.

Anhang.

Die Änderung des Entmagnetisierungsfaktors N bei einer Dehnung.

Die im Text (6b) eingeführte Zahl a ist definiert durch

$$a = -\frac{1}{N}\frac{\partial N}{\partial A_{11}}. \tag{23}$$

Dabei bedeutet A_{11} eine Dilatation in der Richtung der Rotationsachse. Mit den Werten u und v für die große und kleine Halbachse wird die Exzentrizität $e = \sqrt{1 - \frac{v^2}{u^2}}$ und das Dimensionsverhältnis $b = \frac{u}{v}$. Als Funktion von e ist

$$N = 4\pi\frac{1-e^2}{e^3}\left[\frac{1}{2}\lg\frac{1+e}{1-e} - e\right]. \tag{24}$$

Durch Differenzieren folgt

$$-\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}e} = \frac{3-e^2}{e(1-e^2)}N - \frac{4\pi}{e}.$$

Andererseits ist nach Definition

$$\frac{\partial u}{\partial A_{11}} = u \quad \text{und} \quad \frac{\partial v}{\partial A_{11}} = 0,$$

also

$$\frac{\partial e}{\partial A_{11}} = \frac{1}{e\,b^2}.$$

Ersetzt man noch überall e^2 durch $1 - 1/b^2$, so wird

$$-\frac{\partial N}{\partial A_{11}} = -\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}e}\frac{\partial e}{\partial A_{11}} = \frac{2b^2+1}{b^2-1}N - \frac{4\pi}{b^2-1},$$

also

$$a = -\frac{1}{N}\frac{\partial N}{\partial A_{11}} = \frac{2b^2+1}{b^2-1} - \frac{4\pi}{(b^2-1)N}. \tag{25}$$

Nach diesen Formeln wurden die in der Tabelle 1 zusammengestellten Werte berechnet[1]).

Für kleine Werte von e (Dimensionsverhältnis b um wenig größer als 1) erhält man durch Entwicklung von (24)

$$N = 4\pi\left(\frac{1}{3} - e^2\frac{2}{3\cdot 5} - e^4\frac{2}{5\cdot 7} - e^6\frac{2}{7\cdot 9} - \cdots\right).$$

Entwickelt man nach steigenden Potenzen von $(b-1)$, so erhält man für ein von der Kugelform nur wenig abweichendes Ellipsoid nach elementarer Rechnung:

$$-\frac{\partial N}{\partial A_{11}} = \frac{16\pi}{15}\left(1 - (b-1)\frac{2}{7}\right). \tag{26}$$

Mit den Formeln (25) bzw. (26) ist die nachstehende Tabelle berechnet.

Tabelle 1.

Entmagnetisierungsfaktor N und seine Änderung bei einer Längsdehnung A_{11} für verschiedene Dimensionsverhältnisse b.

b	N	$-\frac{\partial N}{\partial A_{11}}$	$a = -\frac{1}{N}\frac{\partial N}{\partial A_{11}}$
1	4,19	3,35	0,80
2	2,18	2,04	1,07
3	1,37	1,69	1,23
4	0,95	1,25	1,31
5	0,70	0,966	1,38
10	0,255	0,395	1,53
15	0,135	0,216	1,60
20	0,085	0,138	1,63
30	0,043	0,072	1,68

[1]) Ohne Beweis sei bemerkt, daß (25) auch für flache Rotationsellipsoide ($b < 1$) richtig bleibt.

Über die Magnetostriktion von ferromagnetischen Ellipsoiden.

II. Messungen an Eisen und Kobalt.

Von **Max Kornetzki** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Dezember 1933.)

1. Messung der Längsmagnetostriktion einer Eisenkugel und mehrerer Ellipsoide mit kleinem Dimensionsverhältnis. Nachweis des Einflusses des Dimensionsverhältnisses auf die Größe der Längsmagnetostriktion. 2. Messung und Analyse des Volumeneffektes von Eisen. Aufteilung in den durch das Dimensionsverhältnis bestimmten Formeffekt, den durch die Drehprozesse hervorgerufenen Kristalleffekt und den bei hohen Feldern durch Änderung der spontanen Magnetisierung verursachten linearen Anstieg des Volumens mit dem Feld. 3. Nachweis des Volumeneffektes im Längseffekt bei Eisen durch Messung der Längsmagnetostriktion bis zu 7000 Ø. 4. Untersuchung des Volumeneffektes von Kobalt bis zu einer Feldstärke von 10000 Ø.

Einleitung.

Zur Klärung vieler in der Theorie und den Messungen der Längs- und Volumenmagnetostriktion von Ferromagnetika vorliegender Unstimmigkeiten erschien es notwendig, zu untersuchen, ob das Dimensionsverhältnis eines Ellipsoids einen Einfluß auf die Längs- und Volumenmagnetostriktion hat. R. Becker hat in einer Abhandlung[1]) diesen Einfluß theoretisch untersucht. Diese Theorie ist in der Lage, den Einfluß des Dimensionsverhältnisses auf die Magnetostriktion anzugeben. Sie gibt ferner eine Deutung für den oberhalb der technischen Sättigung auftretenden Volumeneffekt. Die folgenden Messungen liefern die Bestätigung der Theorie und gestatten auch die dabei auftretenden Materialkonstanten zu berechnen.

1. Abhängigkeit der Längsmagnetostriktion vom Dimensionsverhältnis des Ellipsoids.

Zur Prüfung der Formel (9, 1) (siehe Teil I) wurde die Längs-Ms. von Rotationsellipsoiden mit verschiedenem Dv. gemessen. Als Untersuchungsmaterial wurde Eisen gewählt, und zwar aus folgenden Gründen. Das Material muß eine möglichst geringe Eigen-Ms. haben, damit der Formeffekt nicht dagegen verschwindet. Die technische Sättigungsmagnetisierung muß groß sein, da der gesuchte Effekt proportional J_s^2 ist. Diese Bedingungen werden von Eisen, dessen Ms. etwa $-7 \cdot 10^{-6}$ und dessen Sättigungsmagnetisierung 1710 Gauß ist, in hinreichendem Maße erfüllt.

[1]) R. Becker, ZS. f. Phys. **87**, 547, 1933, im folgenden als Teil I zitiert.

Die Hauptschwierigkeit der Untersuchung lag bei den Ellipsoiden, deren Dv. sich dem Wert 1 nähert, in der Herstellung genügend homogener großer Felder. Das Scherungsfeld einer Eisenkugel beträgt $\frac{4\pi}{3} J_s = 7200$ Ø. Zur Überwindung der Kristallenergie sind etwa 1000 Ø notwendig, so daß zur Sättigung etwa 8000 Ø erforderlich sind. Dieses Feld muß für eine Ms.-Messung ziemlich homogen sein, da sonst starke Kräfte auftreten, und zwar besonders bei einer Kugel. Denn die Translationskräfte wachsen mit dem magnetischen Gesamtmoment des Meßkörpers an, und dieses ist bei einer Kugel sehr viel größer im Verhältnis zur Meßlänge als bei einem dünnen Stab. Diese Kräfte können Verbiegungen der Meßapparatur hervorrufen, die leicht größer werden als der gesamte Ms.-Effekt. Eine Messung im Felde eines Elektromagneten kam also wegen der dort auftretenden starken Feldverzerrung nicht in Frage; die Felder wurden daher in einer Spule erzeugt.

Die Spule. Da es nicht möglich ist, Felder in der Größenordnung von 10000 Ø dauernd in einer Spule zu erzeugen, wurde die Spule so bemessen, daß sie sich bei der größten Feldstärke in der Sekunde um etwa 10^0 erwärmte. Durch die zur Verfügung stehende elektrische Leistung von 12 kW war die Größe der Spule beschränkt. Sie hatte bei einer Länge von 100 mm einen Innendurchmesser von 20 mm und einen Außendurchmesser von 87 mm. Die Spulenkonstante ergab sich rechnerisch zu 330 Ø/Amp. Bei einem Maximalstrom von 30 Amp. war also ein Feld von nahezu 10000 Ø erreichbar. Das Feld dieser Spule war bei dem ungünstigen Dimensionsverhältnis naturgemäß nicht mehr so homogen wie das Feld einer langen Spule. Bei der vorgegebenen elektrischen Leistung ließ sich das Dimensionsverhältnis jedoch nicht verbessern, da sonst die Geschwindigkeit des Temperaturanstiegs noch größer geworden wäre. Es zeigte sich, daß bei der sehr stabilen Form der Meßapparatur die Homogenität ausreichend war. Auf den Einbau einer Wasserkühlung wurde verzichtet, da die Einzelmessung sehr schnell ging.

Die Ellipsoide. Es wäre im Hinblick auf die Genauigkeit der Messung günstig gewesen, wenn man die Ellipsoide groß machen könnte. Durch die Größe der Spule war jedoch die Größe der Ellipsoide begrenzt. So wurde als große Achse 10 mm gewählt. Fünf Ellipsoide wurden hergestellt mit dem Dv. $b = 1$ (Kugel), 2, 3, 4 und 5. Die Ellipsoide wurden aus Flußeisen, das vom Forschungslaboratorium der Firma Siemens & Halske freundlichst zur Verfügung gestellt worden war, herausgedreht und

wurden vor der Messung zwei Stunden im Wasserstoffstrom bei 1000 bis 1050° geglüht.

Meßprinzip und -apparatur. Die Messungen wurden zunächst mit Hilfe der von Honda[1]) benutzten Spiegelapparatur versucht. Diese Anordnung erwies sich jedoch als zu unempfindlich, um eine genügend genaue Messung zu ermöglichen. Die Empfindlichkeit wurde deshalb durch Einbau einer mechanischen Übersetzung gesteigert. Fig. 1 zeigt die Ausführung. Die Eisenkugel K (bzw. das Ellipsoid) ist an einen Rundkupferstab B gelötet. An den Kupferstab ist das teilweise geschlitzte Kupferrohr R geschraubt, das als Halterung für das Meßgestänge dient. Kupfer wurde gewählt, weil sich das Werkmessing als zu stark ferromagnetisch erwies,

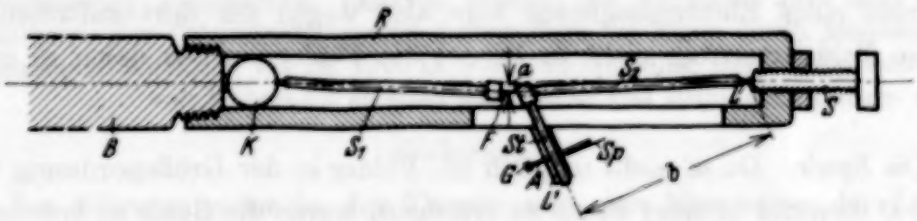


Fig. 1. Magnetostriktionsmeßapparatur für 10 mm-Ellipsoide. Querschnitt von oben gesehen. 0,5 nat. Größe.

so daß die Messungen gefälscht wurden. Das Meßgestänge besteht aus zwei Aluminiumstäben von 2 mm Durchmesser und je 49 mm Länge, S_1 und S_2, die durch eine Blattfeder F aus Bronze verbunden sind. Die anderen Enden der Aluminiumstäbe tragen Wolframspitzen. Die Spitze des Stabes S_1 liegt in einer 0,4 mm starken und etwa 0,5 mm tiefen Bohrung der Eisenkugel, die von S_2 in einem in die Schraube S eingelassenen Steinlager L. Ferner hat das Stäbchen S_2 einen Ansatzstab St, der aus dem Schlitz des Kupferrohres R herausragt. Zwischen dem Stab St und einer an das Kupferrohr gelöteten Laufebene L' liegt die 0,5 mm starke Achse A des Drehspiegels Sp. Sp ist ein Galvanometerspiegel von 8 mm Durchmesser. Sein Gewicht wird durch ein Gegengewicht G ausgeglichen. Der Winkel zwischen St und S_2 ist so bemessen, daß, wenn A senkrecht zu St liegt, die Verlängerung von A durch L geht. Der durch die Spitzen ausgeübte Druck wird durch die Vorbiegung der Blattfeder F so eingestellt, daß das Gestänge in den Lagern nicht klemmt, sondern noch drehbar ist, so daß der Stab St durch das Eigengewicht auf die Spiegelachse drückt. Der Spitzendruck beträgt etwa 40 g.

[1]) Siehe z. B. K. Honda u. Y. Masiyama, Sc. Rep. Tôhoku Univ. **15**, 755, 1926.

Die Übersetzung dieser Apparatur, also das Verhältnis der Verschiebung des Stabes *St* in seiner Längsrichtung (über der Spiegelachse) zu der Längenänderung der Eisenkugel (in der Richtung der Rohrachse) ist für kleine Verschiebungen $\ddot{u} = \frac{b}{2a}$. Dabei ist a die Ausknickung der Feder F aus der Rohrachse, b der Abstand des Stabes *St* von *L*. Bei der angewandten Apparatur war $a = 2$ mm, $b = 44$ mm, also $\ddot{u} = 11$. Der Abstand der Skale vom Drehspiegel war 4,55 m, so daß einem Ausschlag von 1 mm eine Längenänderung von 50 Å entsprach. Bei einer Fernrohrvergrößerung von 33 konnte eine Ablesegenauigkeit von etwa 0,2 mm erzielt werden, so daß die kleinste nachweisbare Längenänderung 10 Å betrug.

Die Meßapparatur war auf zwei Kupferböcken aufgestellt. Die Spule umschloß das Kupferrohr, berührte es aber nicht. Um Druckkräfte zu vermeiden, war die Eisenkugel bzw. das Ellipsoid genau in der Spulenmitte angeordnet, ferner waren die Ellipsoide genau axial eingelötet. Der Strom wurde mittels eines Flüssigkeitswiderstandes in etwa 1 Sekunde stetig eingeschaltet, da die Spiegelapparatur einem Stromstoß nicht folgen würde. Der Ausschlag wurde abgelesen, bevor die Spulenwärme auf die Apparatur drang. Da die ganze Messung nur etwa 2 bis 3 Sekunden dauerte, störte ein langsamer Gang des Skalennullpunktes überhaupt nicht.

Die Ellipsoide mußten vor der Messung entmagnetisiert werden, da die Magnetostriktion eine erhebliche Remanenz zeigte, die Ellipsoide sich also in der Hauptsache durch 180°-Umklappungen entmagnetisierten. Der Strom wurde bei der Messung so weit gesteigert, bis kein Anwachsen des Ausschlages mehr zu sehen war. Von einer Aufnahme der Ms.-Kurve wurde abgesehen. Bei stärkerem Anwachsen des Feldes wurde hier schon ein Rückgang der Ms. beobachtet, der jedoch erst später untersucht wurde (siehe Abschnitt 3).

Meßergebnisse. Die erhaltenen Meßwerte sind in der Tabelle 1 dargestellt.

Die beobachtete Streuung des Meßwertes betrug maximal etwa $\pm$ 0,5 mm, also $\pm\ 0{,}25 \cdot 10^{-6}$. Die Ausknickung a wurde unter dem Mikroskop eingestellt, der Fehler betrug dabei maximal 0,1 mm, also 5%.

Tabelle 1.

Dimensionsverhältnis b	1	2	3	4	5
$\Delta l/l$	$3{,}15 \cdot 10^{-6}$	$3{,}95 \cdot 10^{-6}$	$4{,}5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$5{,}8 \cdot 10^{-6}$

Die gemessenen Ms.-Werte sind ferner in der Fig. 2 als Funktion des Dv. dargestellt. Die ausgezogene Kurve stellt den theoretischen Verlauf gemäß Formel (9, 1) dar unter Voraussetzung folgender Werte:

Schubmodul: $G = 0{,}8 \cdot 10^{12}$ dyn/cm²,
Kompressionsmodul: $k = 1{,}6 \cdot 10^{12}$ dyn/cm²,
Sättigungsmagnetisierung: $J_s = 1710$ Gauß,
Ms. für $b = \infty$: $\lambda_\infty = -7 \cdot 10^{-6}$.

Setzt man für k den weiter unten ermittelten Wert von $1{,}52 \cdot 10^{12}$ dyn pro cm², so ändert dieses die theoretische Kurve nur sehr wenig [der Wert des Ausdruckes (9, 1) wird um etwa 2% geändert], so daß eine Entscheidung über den wahren Wert nicht möglich ist. Inwieweit der Wert für λ_∞ für das betreffende Material zutrifft, läßt sich nicht entscheiden, da Ellipsoide mit noch größerem Dv. in der Apparatur nicht gemessen werden konnten. Bei eigenen Messungen in anderen Apparaturen wurden Werte zwischen -7 und $-8 \cdot 10^{-6}$ gefunden, während die Werte in der Literatur bis $-10 \cdot 10^{-6}$ schwanken. Die Streuung der Meßwerte um die Kurve scheint nicht an der Meßapparatur, sondern an den Ellipsoiden selbst zu liegen. Man findet oft bei Stücken, die aus demselben Material geschnitten wurden, verschiedene Werte der Ms. Diese scheint noch sehr stark durch kleine Unterschiede in den Verunreinigungen oder der Wärmebehandlung beeinflußt zu werden. *Man kann also schließen, daß die Messungen die theoretische Kurve bestätigen.*

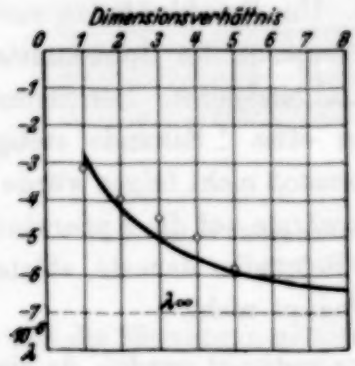


Fig. 2. Abhängigkeit der Längsmagnetostriktion vom Dimensionsverhältnis. Flußeisen.

2. *Der Volumeneffekt.*

Der Volumeneffekt wurde nach der Dilatometermethode gemessen. Das zu untersuchende Material wurde in ein Glasrohr eingeschmolzen, das ein angesetztes Kapillarrohr trug. Das Rohr war mit destilliertem Wasser gefüllt, dessen Meniskus in der Kapillare durch ein Mikroskop mit etwa 150facher Vergrößerung betrachtet wurde. Die Weite der Kapillaren war verschieden, sie betrug durchschnittlich etwa 0,16 mm. Ein Skalenteil der Okularteilung entsprach durchschnittlich $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ mm³ Volumenänderung. Das Glasrohr lag in einem Kupferrohr mit 2 mm starker Wandung, das zur Vermeidung von Wirbelströmen längs aufgeschlitzt war. Die Spule umschloß

das Kupferrohr mit einem Abstand von 1 mm. Die Lagerung des Kupferrohres geschah außerhalb der Spule durch zwei Kupferstützen.

Für die Messung der Kugel wurde die oben beschriebene Spule benutzt. Die Messungen an den längeren Ellipsoiden wurden in einer anderen Spule von 400 mm Länge, einem Innendurchmesser von 25 mm und einem Außendurchmesser von 50 mm vorgenommen. Die Spulenkonstante war 115 Ø/Amp., die Maximalbelastung 30 Amp., so daß ein Feld von etwa 3500 Ø erzeugt werden konnte, allerdings auch nur für einige Sekunden. Diese Spule war innen mit einem Kühlmantel versehen, durch den ständig Wasser von Zimmertemperatur gepumpt wurde, das einem Vorratsbecken von etwa 40 Litern entnommen wurde.

Die Meßmethode mußte gegenüber der Ms.-Messung abgeändert werden. Während sich bei der Längsmessung eine Sättigung oder wenigstens ein Umkehrpunkt (siehe Abschnitt 3) zeigte, war bei den Volumeneffekten eine scharfe Sättigung nicht zu erreichen. Deshalb wurde die ganze Volumen-Ms.-Kurve als Funktion des Feldes punktweise aufgenommen, indem der Magnetisierungsstrom mittels des Flüssigkeitswiderstandes schnell eingeschaltet und die Meniskusverschiebung an der Okularteilung des Mikroskops abgelesen wurde. Dann wurde ebenso schnell abgeschaltet und aus dem ersten und zweiten Nullpunkt der Mittelwert genommen.

Die Verschiebung des Nullpunktes war nicht durch ein stetiges Wandern des Meniskus bedingt. Wenn das Wasser die Spule etwa eine Stunde lang durchströmt hatte, lag der Meniskus so ruhig, daß innerhalb der Zeit einer Messung, die nur 2 bis 3 Sekunden betrug, ein Wandern nicht zu beobachten war. Die Verschiebung war vielmehr durch das Ein- und Abschalten des Feldes bedingt. Sie ist wohl auf die irreversiblen Magnetisierungsprozesse im Material zurückzuführen. Eine wirkliche Remanenz wurde bei den Volumenmessungen nicht beobachtet, im Gegensatz zu den oft erheblichen Remanenzen bei der Längs-Ms.

Die Ellipsoide. Es wäre gut gewesen, wenn dieselben Ellipsoide, die für den Längseffekt verwendet wurden, auch für die Volumenmessung benutzt worden wären. Dies war wohl möglich für die Kugel, während eine Messung der anderen Ellipsoide an der Kleinheit des Volumens scheiterte. Die Meßresultate wären zu ungenau geworden. Deshalb wurden hier größere Ellipsoide aus Flußeisen, später aus vakuumgeschmolzenem Elektrolyteisen (von der Firma Heraeus) benutzt. Die Wärmebehandlung der Ellipsoide war verschieden, da einzelne sich beim Glühen stark verzogen und dann nachgerichtet und noch einmal geglüht werden mußten, entsprach aber sonst der oben angegebenen Behandlung. Die Güte des verwendeten

Elektrolyteisens ergibt sich aus der Koerzitivkraft, die an dem unten angegebenen Ellipsoid von 250 mm Länge gemessen wurde. Sie beträgt 0,48 Ø. (Die Koerzitivkraft H_c wurde aus der scheinbaren Remanenz J_r bestimmt nach der Formel: $H_c = N J_r$.)

Meßergebnisse. Kugel. Es wurden eine Flußeisenkugel und eine Elektrolyteisenkugel untersucht. Da bei der Flußeisenkugel eine weitere Kapillare verwendet worden war, sind die Werte ziemlich ungenau. Deshalb sollen hier nur die an der Elektrolyteisenkugel gemessenen Werte mitgeteilt werden. Die Kugel hatte einen Durchmesser von 10 mm, die Meßempfindlichkeit war $2{,}67 \cdot 10^{-7}$ Volumenänderung/Skt. (siehe Fig. 3). Diese Kurve

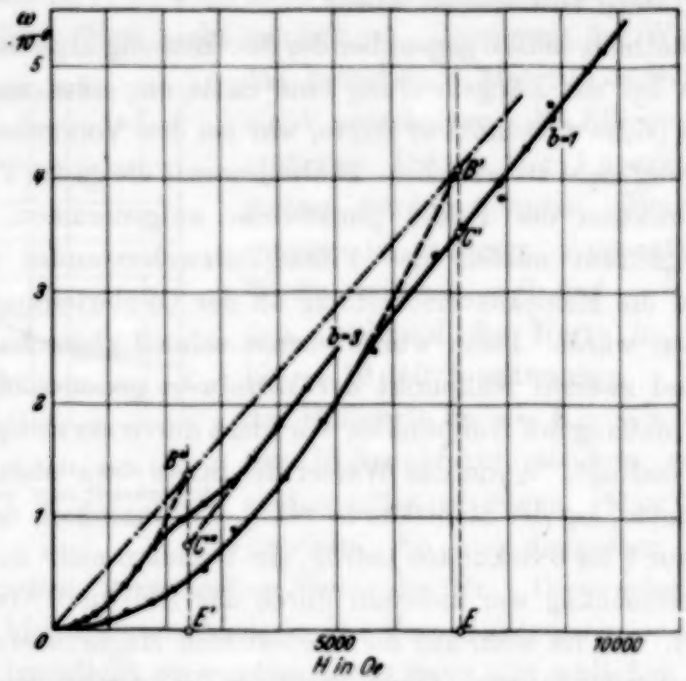


Fig. 3. Volumeneffekt. Kugel ($b = 1$) und Ellipsoid mit $b = 3$. Elektrolyteisen.

zeigt im unteren Teil das von der Theorie geforderte Bild für den Fall $H_i = 0$. Bis zu einem äußeren Feld von etwa 5000 Ø liegen die Meßpunkte mit großer Genauigkeit auf einer Parabel. Dann krümmt sich die Kurve von der Parabel fort und geht schließlich in eine Gerade über. Die Parabel reicht so weit, wie die Eisenkugel als ideales Ferromagnetikum behandelt werden kann. Dies ist der Fall bis zu dem Wert der Magnetisierung, bei dem die Drehprozesse einsetzen. Die Inversionsprozesse, die vorher die Magnetisierung aufbauen, brauchen eine so geringe Feldstärke, daß die Magnetisierung der Kugel praktisch dem Gesetz $H - NJ = 0$ folgt (H = äußere Feldstärke). Die Abweichung der Kurve von der Parabel zeigt also, daß das äußere Feld von diesem Wert an stärker in die Kugel eindringt,

weil zur Vollendung der Magnetisierung die Kristallenergie überwunden werden muß. Über den Verlauf der Kurve in diesem Bereich läßt sich zunächst wenig aussagen. Er soll später noch besprochen werden. Oberhalb der technischen Sättigung tritt dann der durch das Glied 3 der Gleichung (13) (siehe Teil I) beschriebene lineare Anstieg des Volumens mit dem Feld auf, der einem Anwachsen des magnetischen Gesamtmoments auf Grund einer Änderung der spontanen Magnetisierung entspricht.

Um den bis zur technischen Sättigung der Eisenkugel auftretenden Formeffekt zu erhalten, muß die Parabel, wie unten gezeigt wird, bis zur Scherungsfeldstärke der Kugel extrapoliert werden (gestrichelte Linie der Fig. 3, Punkt B'). Der wirkliche Ms.-Volumeneffekt der Kugel wird erhalten als der Wert, den die bei hohen Feldstärken auftretende Gerade als Ordinate auf einer der Scherungsfeldstärke der Kugel entsprechenden Geraden abschneidet (Punkt C'). Über die Bedeutung der Differenz $B'C'$ soll ebenfalls weiter unten gesprochen werden. Aus der Kurve erhält man für den Formeffekt der Kugel $EB' = 4{,}1 \cdot 10^{-6}$, der Wert $B'C'$ ist $-5{,}5 \cdot 10^{-7}$, der Anstieg der Geraden beträgt $6{,}4 \cdot 10^{-10}$ 1/Ø.

Das entsprechende Bild tritt nun bei den anderen Ellipsoiden auf. Fig. 3 zeigt noch die Meßergebnisse für ein Ellipsoid mit den Dv. $b = 8$. (Große Achse 8 cm, kleine Achse 1 cm.) Das Ellipsoid besteht aus Elektrolyteisen. Auch hier tritt erst die Parabel, dann ein Übergangsgebiet und schließlich eine Gerade auf. Die extrapolierte Parabel schneidet hier auf der Ordinate des Scherungsfeldes von 2400 Ø den Wert $E'B'' = 1{,}37 \cdot 10^{-6}$ ab. $B''C''$ hat den Wert $-5{,}3 \cdot 10^{-7}$, der Anstieg der Geraden ist $6{,}5 \cdot 10^{-10}$ 1/Ø.

Die Fig. 3 bestätigt innerhalb sehr geringer Abweichungen vollkommen die Aussage der Theorie. Der Punkt B'' liegt sehr genau auf einer Geraden durch B' und den Achsennullpunkt (strichpunktierte Gerade). Innerhalb dieser geringen Abweichungen ist auch $C'C''$ parallel zu $B'B''$.

In Fig. 4 sind die an einem Armcoeisenellipsoid von 130 mm Länge und 7,7 mm Durchmesser gemessenen Werte dargestellt. Das Dimensionsverhältnis ist $b = 16{,}9$, das Scherungsfeld beträgt $NJ_s = 195$ Ø. Die Extrapolation der Anfangsparabel, die hier nicht mehr sehr stark ausgeprägt ist, ist schon ziemlich ungenau geworden. Der Wert EB' ist etwa $1 \cdot 10^{-7}$, $B'C' = -5{,}2 \cdot 10^{-7}$, der Anstieg der Geraden beträgt $7{,}4 \cdot 10^{-10}$ 1/Ø.

Schließlich zeigt Fig. 5 ein sehr langes Ellipsoid vom Dv. 41,6 (große Achse 250 mm, kleine Achse 6 mm). Das Ellipsoid besteht aus Elektrolyteisen, sein Scherungsfeld ist 42,6 Ø. Von der Parabel ist nichts mehr zu

bemerken. Der Abschnitt EB' ist $-4{,}6 \cdot 10^{-7}$, der Anstieg der Geraden $6{,}05 \cdot 10^{-10}$ 1/Ø.

Bei dieser letzten Kurve ist das Dv. des Ellipsoids bereits so groß geworden, daß diese Kurve praktisch als die eines langen Stabes angesehen werden kann. Das Volumen wird zuerst kleiner, wächst dann wieder an und steigt schließlich linear mit dem Feld. Dieser Anstieg wird, wie schon oben erwähnt, durch das Glied 3 der Gleichung (13) gedeutet, während der

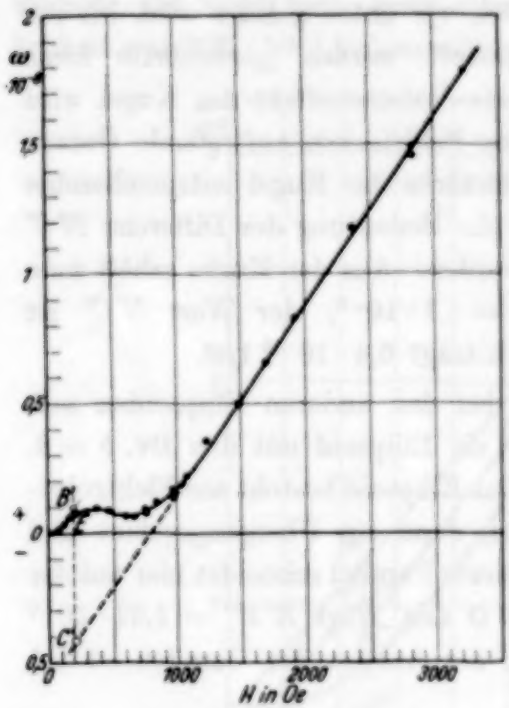


Fig. 4. Volumeneffekt.
Ellipsoid mit $b = 16{,}9$. Armcoeisen.

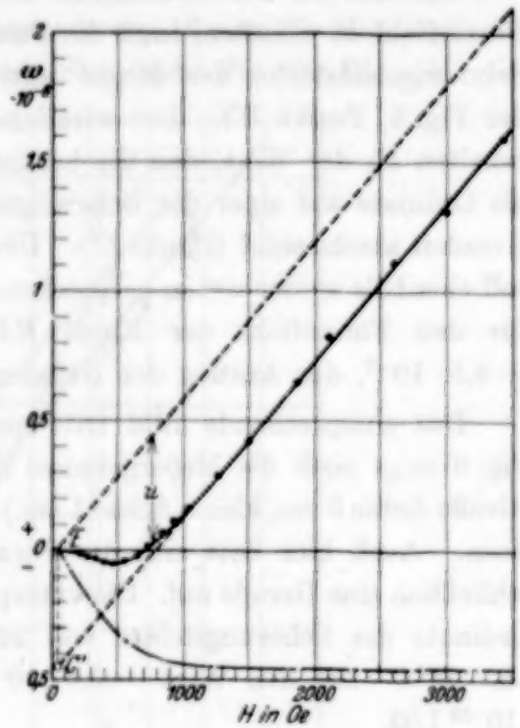


Fig. 5. Volumeneffekt.
Ellipsoid mit $b = 41{,}6$. Elektrolyteisen.

Abfall durch das erste und zweite Glied beschrieben wird. Unterhalb der Scherungsfeldstärke ist eine Volumenänderung nicht zu bemerken. Daraus kann man schließen, daß die Inversionsprozesse das Volumen dieses Elektrolyteisens innerhalb der erzielten Meßgrenze nicht beeinflussen (siehe jedoch unter A, Messung an Handelseisen). Zieht man durch den Punkt E der Abszisse (Scherungsfeld) eine Parallele zu der gemessenen Geraden (gestrichelte Gerade in der Fig. 5), so kann man die Differenz zwischen dieser Parallelen und der gemessenen Kurve (Strecke u in der Fig. 5) als den Effekt auffassen, der durch das Drehen des Magnetisierungsvektors hervorgerufen wird. Zeichnet man diese Differenz als Funktion der Feldstärke (strichpunktierte Linie), so hat man den Verlauf der durch die Drehprozesse

hervorgerufenen Volumen-Ms. abgetrennt, der im folgenden als Kristalleffekt bezeichnet werden soll[1]).

Die Kurve für das allgemeine Ellipsoid setzt sich also wie folgt zusammen:

1. Teil (Gebiet der Inversionsprozesse): Da das äußere Feld kaum in das Material eindringt, wächst das Volumen gemäß einer Parabel an [Gleichung (14)].

2. Teil (Gebiet der Drehprozesse): Das Volumen wächst weiter nach Gleichung (14), doch ist dabei statt H zu setzen NJ. Gleichzeitig setzt aber der oben beschriebene Kristalleffekt der Volumen-Ms. ein [Glied 1 und 2 der Gleichung (13)].

3. Teil (Gebiet oberhalb der technischen Sättigung). Da sich die Magnetisierung prozentual kaum noch ändert, ist der Formeffekt zu Ende, ebenso der Kristalleffekt. Das Volumen steigt linear mit dem Feld auf Grund eines Anwachsens der spontanen Magnetisierung [Glied 3 der Gleichung (13)].

Aus dieser Anschauung leitet sich also folgendes Verfahren zur Trennung der Effekte ab:

Der Formeffekt wird erhalten durch Extrapolation der Anfangsparabel bis zum Scherungsfeld (EB').

Der Kristalleffekt ist durch die Strecke $B'C'$ dargestellt, wobei C' die Ordinate der Verlängerung der bei hohen Feldern auftretenden Geraden bei der Scherungsfeldstärke darstellt.

Im folgenden seien nun die Effekte einzeln besprochen.

A. Der Formeffekt (Die Parabel).

In der Tabelle 2 sind die gefundenen Abschnitte EB' (zweite Spalte) mit den theoretischen Werten verglichen (dritte Spalte). Der in die Formel (9, 3) einzusetzende Kompressionsmodul k beträgt für Flußeisen nach Landolt-Börnstein $1{,}6 \cdot 10^{12}$ dyn/cm^2.

Tabelle 2.

Dimensionsverhältnis b	Formeffekt EB'		k ber. aus Parabel	Material
	gemessen	ber. $k = 1{,}6 \cdot 10^{12}$	dyn/cm^2	
1	$4{,}1 \cdot 10^{-6}$	$3{,}92 \cdot 10^{-6}$	$1{,}53 \cdot 10^{12}$	Elektrolyteisen
3	$1{,}37 \cdot 10^{-6}$	$1{,}3 \cdot 10^{-6}$	$1{,}52 \cdot 10^{12}$	„
16,9	$\sim 0{,}1 \cdot 10^{-6}$	$0{,}107 \cdot 10^{-6}$	—	Armcoeisen
41,6	—	$0{,}024 \cdot 10^{-6}$	—	Elektrolyteisen

[1]) Diese Konstruktion gilt naturgemäß streng nur für den Fall $N = 0$. Die Abweichung ist bei dem großen Dv. des verwendeten Ellipsoids jedoch zu vernachlässigen.

Die gefundenen Werte für die Kugel und für $b = 3$ weichen beide um etwa 5% von dem theoretischen Wert ab. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß der Wert des Kompressionsmoduls für das weichgeglühte Elektrolyteisen einen anderen Wert hat.

Man kann nun, wenn man die Formel als richtig ansieht, die magnetische Messung benutzen zur Bestimmung des Kompressionsmoduls; der so berechnete Wert für k ist in der vierten Spalte angegeben. Auf diese Weise hat man ein Mittel zur *Bestimmung des Kompressionsmoduls aus rein magnetischen Messungen.*

Die beiden letzten Ellipsoide können für diesen Vergleich nicht mehr herangezogen werden, da der Wert des Formeffektes dort schon ziemlich unsicher ist; doch stimmt der Wert des Ellipsoids mit $b = 16{,}9$ noch gut mit dem theoretischen Wert überein, während der Wert für $b = 41{,}6$ an der Grenze der Meßgenauigkeit liegt.

An dieser Stelle sei noch einiges gesagt über die Berechtigung, die Ellipsoide im unteren Teil der Magnetisierungskurve als ideales Ferromagnetikum im Sinne der obigen Theorie zu behandeln. Die Voraussetzung dafür war, daß der Wert des Ausdrucks $\frac{1}{V}\int_0^{H_i}\frac{\partial(VJ)}{\partial p}\,\mathrm{d}H_i$ für Inversionsprozesse verschwindet. Dies ist sicher der Fall, wenn H_i wirklich gleich 0 wäre. Die innere Feldstärke für Eisen liegt im Gebiet der Inversionsprozesse, jedoch in der Größenordnung von 1 Ø. Wenn der Ausdruck $\frac{\partial(VJ)}{\partial p}$ im Gebiet der Inversionsprozesse einen genügend großen Wert hätte, wäre eine Abweichung vom Verhalten des idealen Ferromagnetikums denkbar. Diese müßte sich bei der Untersuchung eines sehr langen Ellipsoids als Volumenänderung unterhalb der Scherungsfeldstärke bemerkbar machen. Aus dem bei dem langen Ellipsoid gefundenen Verlauf des Volumeneffektes wurde zwar oben der Schluß gezogen, daß die Inversionsprozesse das Volumen nicht beeinflussen, doch steht dieses Ergebnis im Widerspruch zu den Messungen von Steinberger[1]). Steinberger untersuchte die Druckabhängigkeit der Magnetisierung, also den Ausdruck $\frac{\partial J}{\partial p}$. Die von ihm gefundenen Kurven zeigen bei Eisen eine starke Abnahme der Magnetisierung mit dem Druck im Gebiet kleiner Feldstärken. Berechnet man nach den angegebenen Kurven den Wert $\int_0^{H_1}\frac{\partial(VJ)}{\partial p}\,\mathrm{d}H_i$ (als obere Grenze H_1 ist dabei

[1]) R. L. Steinberger, Physics **4**, 153, 1933.

die Feldstärke eingesetzt, bei der sich das Vorzeichen des Druckeffektes umkehrt, also 10 Ø), so ergibt sich als Volumenzuwachs etwa $\Delta V/V = +10^{-7}$. Ein Wert dieser Größenordnung würde zwar bei der Kugelmessung nicht bemerkbar sein, aber bei der Messung des langen Ellipsoids hätte er gefunden werden müssen. Dort fehlt er jedoch.

Der Volumeneffekt bei technischem Eisen. Da es unwahrscheinlich ist, daß das Eisen zwar die Abnahme der Magnetisierung mit dem Druck, nicht aber die zugehörige Volumenänderung durch das Feld zeigt, muß man annehmen, daß das von Steinberger untersuchte Material irgendwie anders beschaffen war. Entweder war die Wärmebehandlung anders oder die Menge der Verunreinigungen. Deshalb wurde die Volumenmessung noch einmal an einem anderen Ellipsoid durchgeführt, das aus handelsüblichem Eisen angefertigt wurde. Das Ellipsoid hatte dieselben Dimensionen wie das oben angegebene lange Ellipsoid, also eine Länge von 250 mm bei einem Durchmesser von 6 mm. Eine Analyse der Verunreinigungen liegt nicht vor, doch läßt die gemessene Koerzitivkraft von 1,36 Ø auf einen Kohlenstoffgehalt von etwa 0,2 bis 0,3% schließen[1]). Dieses Eisen zeigt nun ein völlig anderes Verhalten (siehe Fig. 6). Das Volumen steigt im Gebiet der Inversionsprozesse schon stark an. Dieser Anstieg ist jedoch kein Formeffekt, wie aus dem Dv. folgt (der Formeffekt müßte $0{,}024 \cdot 10^{-6}$ betragen), sondern ein Effekt, der wirklich auf den Mechanismus der Inversionsprozesse zurückzuführen ist. Der sonstige Verlauf der Kurve entspricht dem früher gezeigten Bild. Der Anstieg der Geraden ist $6{,}5 \cdot 10^{-10}$ 1/Ø, $EB' = -3 \cdot 10^{-7}$. EB' ist hier nicht der oben definierte Kristalleffekt. Dieser läßt sich nur dann sauber abtrennen, wenn die Inversionsprozesse außer dem Formeffekt keine Volumenänderung verursachen.

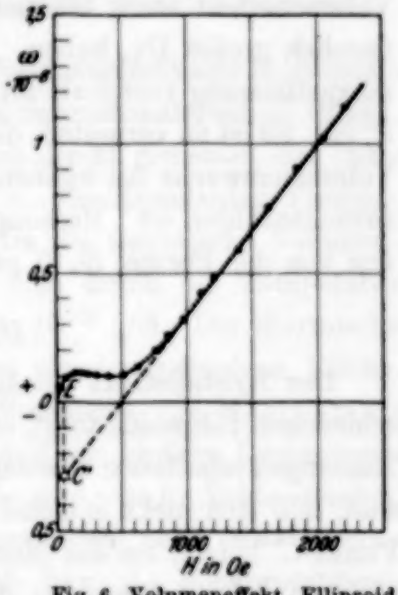


Fig. 6. Volumeneffekt. Ellipsoid mit $b = 41{,}6$. Handelseisen.

Nach diesem Ergebnis ist anzunehmen, daß ein Volumeneffekt der Inversionsprozesse an eine durch Verunreinigungen hervorgerufene Inhomogenität des Eisens gebunden ist.

Man ist, wie schon im Teil I gezeigt wurde, zur Auffindung des Volumeneffektes nicht an die Extrapolation der Parabel gebunden. Man kann auch

[1]) Siehe Messkin-Kussmann, Die ferromagnetischen Legierungen, S. 296. Berlin 1932.

die Differenz des Wertes EC' für das betreffende Ellipsoid gegen den Wert EC' des sehr langen Ellipsoids verwenden. In diesem Fall fällt der Einfluß des Gliedes ω_t [Gleichung (16)] heraus, ebenso auch ein Einfluß der Inversionsprozesse nach Art des bei dem Handelseisen gefundenen Effektes. Beide Methoden führen naturgemäß, da bei dem verwendeten Eisen der Einfluß der Inversionsprozesse bei einem langen Stab verschwindet, innerhalb der Schwankung der Größe $B'C'$ auf denselben Wert für den Formeffekt.

Der Einfluß der Form des Versuchskörpers auf die Volumen-Ms. ist also im Sinne der Formel (9, 3) *gesichert.*

Wie man aus den Meßwerten sieht, kann der Formeffekt den wahren Volumeneffekt stark fälschen, wenn die verwendeten Ellipsoide nicht ein ziemlich großes Dv. haben. Bei Ferromagnetika mit kleinerer Sättigungsmagnetisierung verschwindet der Formeinfluß zwar bald, da er proportional J_s^2 ist. Es ist zu vermuten, daß der bei Eisen in der Literatur oft angegebene Volumenzuwachs bei kleinen Feldern in vielen Fällen auf den Formeffekt zurückzuführen ist. Messungen an kurzen Ellipsoiden sind also immer um den von der Formel (9, 3) gelieferten Betrag zu verringern.

B. Der Kristalleffekt.

Der Kristalleffekt beträgt bei Eisen, wie aus den Messungen der verschiedenen Ellipsoide folgt, etwa $-5 \cdot 10^{-7}$. Ob die bei den verschiedenen Messungen erhaltenen abweichenden Werte auf das Material zurückzuführen sind, ließ sich nicht entscheiden, da die Gerade, deren Extrapolation den Punkt C' liefert, bei der Messung der Kugel und des Ellipsoids mit $b = 3$ nicht so sicher ist wie bei dem langen Ellipsoid. Es scheint nach den Messungen von Masiyama[1]) und auch nach eigenen vorläufigen Messungen so, als ob der Effekt für verschiedene Legierungen der Eisen—Nickel, Nickel—Kobalt und Eisen—Kobalt-Reihe wechselndes Vorzeichen hat, doch sind die Verhältnisse noch nicht ganz geklärt.

Aus dem Wert des Kristalleffektes kann, wie im Teil I gezeigt wurde, die Volumenabhängigkeit der Kristallenergie berechnet werden. Der negative Wert des Kristalleffektes bei Eisen bedeutet, daß die Kristallenergie (auf die gleiche Masse bezogen) mit wachsendem Volumen zunimmt ($\varkappa > 0$). Unter Druck muß sich also der Magnetisierungsvektor leichter in die [111]-Richtung drehen lassen. Setzt man für die Kristallenergie den Wert $K = 2{,}13 \cdot 10^5\,\mathrm{erg/cm^3}$, so ergibt sich $\varkappa = 18{,}7$. Dieser Wert von $\varkappa$ hätte bei einem Druck von 10000 Atm. eine Abnahme der Kristallenergie um etwa 12% zur Folge.

---

[1]) Y. Masiyama, Sci. Rep. Tôhoku Univ. **20**, 574, 1931; **21**, 394, 1932; **22**, 338, 1933; s. auch O. v. Auwers, Phys. ZS. **34**, 824, 1933.

C. Der Anstieg bei hohen Feldern.

Der gefundene Anstieg der Geraden liegt bei allen Elektrolyteisenellipsoiden etwa zwischen $6 \cdot 10^{-10}$ bis $6{,}4 \cdot 10^{-10}$ 1/Ø. Bei Armco- und Flußeisen ist der Anstieg etwas größer, und zwar etwa $7{,}4 \cdot 10^{-10}$ bei Armco- und bis zu $8{,}5 \cdot 10^{-10}$ bei Flußeisen. Rechnet man aus diesen Werten die Größe ε aus, so ergibt sich für

Elektrolyteisen . . . . . $\varepsilon = 0{,}56$ bis $0{,}6$,
Armcoeisen . . . . . $\varepsilon \cong 0{,}69$,
Flußeisen . . . . . $\varepsilon \cong 0{,}79$.

Das magnetische Gesamtmoment des Eisens steigt also mit wachsendem Volumen.

Man könnte vermuten, daß dieser lineare Volumeneffekt eine thermische Dehnung wäre, entsprechend dem Weissschen magnetokalorischen Effekt. Der reversible Temperaturanstieg wurde jedoch direkt gemessen mit Hilfe eines in ein Flußeisenellipsoid eingelöteten Kupfer-Konstantan-Thermoelementes. Er betrug etwa $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ °C/Ø. Da die thermische Volumendehnung von Eisen $3{,}6 \cdot 10^{-5}$ °C^{-1} ist, folgt eine durch die Temperatur hervorgerufene Volumendehnung von etwa $5{,}4 \cdot 10^{-11}$ 1/Ø. Der thermische Effekt ist also um eine Zehnerpotenz kleiner als der gefundene Effekt.

Dieser Volumenanstieg ist schon in den Messungen von Masiyama[1]) ausgeprägt. Es ist besonders beachtenswert, daß alle binären Legierungen der Eisen—Nickel—Kobalt-Reihe einen Volumenzuwachs im Felde erleiden. Ausnahmen sind nur Nickel, dessen Volumen sich nach Masiyamas Messungen nicht merkbar ändert, und Kobalt bzw. die hochprozentigen Kobaltlegierungen, bei denen das Vorzeichen des Anstiegs aus Masiyamas Messungen nicht zu entnehmen ist, da sein Meßfeld zur Sättigung nicht ausreichte (Maximalfeld 1400 Ø). Die von O. v. Auwers vorgenommenen Messungen an ternären Fe—Ni—Co-Legierungen zeigen ebenfalls für alle untersuchten Legierungen einen positiven Anstieg.

Zur Klärung dieser Sachlage wurden Messungen des Volumeneffektes an Kobalt bis zu Feldstärken von 10000 Ø vorgenommen (siehe unten, Abschnitt 4). Es zeigte sich, daß auch Kobalt bei genügend hohen Feldern ein Anwachsen des Volumens mit dem Feld zeigt. Nach diesem Ergebnis scheint es möglich, daß auch die hochprozentigen Kobaltlegierungen bei genügend hohen Feldern einen Volumenzuwachs zeigen, so daß wahrscheinlich bei den ganzen binären Legierungsreihen Eisen—Nickel—Kobalt, vielleicht auch bei den ganzen ternären Legierungen, das Volumen oberhalb der technischen Sättigung ansteigt. Dies würde bedeuten, daß bei diesen

[1]) Y. Masiyama, l. c.; s. auch O. v. Auwers, l. c.

Legierungen sämtlich das magnetische Gesamtmoment mit wachsendem Volumen zunimmt, daß also die für die Größe der spontanen Magnetisierung maßgebenden Austauschkräfte (Weisssches Feld) mit dem Abstand der Atome wachsen.

3. Der Längseffekt des Eisens bei hohen Feldern.

Der bei hohen Feldern auftretende Volumenzuwachs muß sich auch bei der normalen Längs-Ms. beobachten lassen. Der bis jetzt bekannte Längseffekt hat folgenden Verlauf. Bei kleinen Feldern tritt zunächst der durch die 90°-Umklappungen bedingte Längenzuwachs auf. Beim Einsetzen der Drehprozesse nimmt die Länge wieder ab, die Längenänderung geht

Fig. 7. Magnetostriktionsmeßapparatur für 100 mm-Ellipsoid. Querschnitt von oben gesehen. 0,4 nat. Größe.

durch 0 und wird dann negativ. So weit ist der Effekt beobachtet. Nun folgt aber aus obigen Ergebnissen, daß bei genügend hohen Feldern wieder ein Volumenanstieg einsetzen muß. Dieser Effekt, der, wie oben erwähnt, schon bei den Untersuchungen über den Einfluß des Dv. des Ellipsoids auf den Längseffekt beobachtet worden war, wurde an einem längeren Ellipsoid gemessen.

Das untersuchte Ellipsoid hatte bei einer Länge von 100 mm einen Durchmesser von 6,5 mm. Es bestand aus Elektrolyteisen; die Glühbehandlung entsprach der oben angegebenen.

Da die für den Formeffekt gebaute Meßapparatur nur für Ellipsoide von 10 mm Länge geeignet war, wurde eine neue Apparatur gebaut. Diese entspricht im Prinzip der oben beschriebenen Anordnung. Da jedoch das 100 mm lange Ellipsoid eine längere Meßspule erfordert, mußten sämtliche Maße geändert werden. Die Apparatur wurde für eine maximale Spulenlänge von 400 mm gebaut. Für das Rohr R (siehe Fig. 7) wurde wegen der geringeren Leitfähigkeit Phosphorbronze statt Kupfer gewählt. um eine Störung durch Wirbelströme auszuschalten. S_1 hatte eine Länge von 156 mm, S_2 war 90 mm lang. Die Ausknickung a betrug 5,2 mm, b war 87 mm. Das lange Ellipsoid wurde, um Abweichungen aus der Achsenrichtung zu vermeiden, an beiden Enden gestützt. Das eine Ende wurde an den Block B durch Picein angekittet, das andere Ende ragte durch eine Bohrung einer dünnen Blattfeder Fe hindurch und war an dieser ebenfalls mit Picein festgekittet. Die Blattfeder war an einem breiten Ring Ri angelötet, der genau in das Rohr R paßte, und nach dem Festkitten des

Ellipsoids durch zwei Madenschrauben fixiert wurde. Die dünne Feder schützt das Ellipsoid sicher vor Abweichungen aus der Achse, hindert jedoch die kleinen Längenänderungen in keiner Weise.

Die mechanische Übersetzung der Anordnung betrug in diesem Fall

$$\ddot{u} = \frac{1}{a} \cdot \frac{1}{1/s_1' + 1/s_2'} \cdot \frac{b}{s_2'}.$$

s_1' und s_2' sind dabei die oben angegebenen Längen s_1, s_2 zuzüglich der halben Länge der Verbindungsfeder (Federlänge 3 mm). Die Übersetzung ergibt sich zu $\ddot{u} = 10{,}5$. Der Skalenabstand war 5,20 m, der Durchmesser der Spiegelachse 0,5 mm. Die Empfindlichkeit für ein 100 mm langes Ellipsoid betrug also: 1 mm Ausschlag $= 4{,}57 \cdot 10^{-8}\, \Delta l/l$.

Die Spule hatte eine Länge von 400 mm, einen Innendurchmesser von 27 mm und einen Außendurchmesser von 75 mm. Die Spulenkonstante war 148,7 Ø/Amp. Die Spule konnte kurzzeitig mit etwa 45 Amp. belastet werden, so daß ein Feld von etwa 7000 Ø erreichbar war. Im Innenraum hatte die Spule einen Kühlmantel, der von Wasser durchflossen wurde.

Die Ms.-Kurve wurde punktweise aufgenommen, indem jedesmal der ganze Meßstrom an- und abgeschaltet wurde. Damit in die Meßpunkte, die den Rückgang der negativen Längs-Ms. belegen, nicht die Streuung des Endausschlages in ihrem gesamten Umfang eingeht, wurde bei der Aufnahme dieser Punkte nicht der betreffende Absolutanschlag, sondern nur der jedesmalige Rückgang nach Überschreiten des Maximums beobachtet.

Die gemessene Kurve zeigt Fig. 8. Der gesuchte Wiederanstieg der Länge bei großen Feldern ist deutlich ausgeprägt. Der Umkehrpunkt liegt etwa bei 3000 bis 3500 Ø. Der Anstieg der Geraden beträgt $1{,}9 \cdot 10^{-10}$ 1/Ø, der Anstieg des Volumens ist also $5{,}7 \cdot 10^{-10}$ 1/Ø. Dieser Wert ist etwas geringer als der bei den Volumenmessungen gefundene Wert. (Die in Fig. 8 unten eingezeichnete Kurve ist der um den Faktor $^1/_3$ reduzierte Volumeneffekt des langen Elektrolyteisenellipsoids aus Fig. 5, und zwar zum besseren Vergleich mit verschobenem Nullpunkt). Diese Abweichung kann mehrere Ursachen haben:

1. Die absolute Eichung ist bei der Volumenapparatur genauer als bei der Längsapparatur. Die Größe der Ausknickung kann einen Fehler von etwa $\pm$ 0,1 mm haben.

2. Der Heraussonderung des kleinen Anstieges neben dem großen Längseffekt ist trotz der angewendeten Beobachtungsmethode unsicherer als bei der Volumenmessung, bei der der Einfluß der Drehprozesse gegenüber dem Anstieg viel geringer ist. Die Streuung der Meßpunkte ist so groß, daß auch ein Anstieg von $2 \cdot 10^{-10}$ mit ihnen verträglich ist.

3. Wegen des großen Einflusses der Drehprozesse auf die Längenänderung kann selbst bei einem Feld von 7000 Ø der Endanstieg der Geraden noch nicht vollkommen erreicht sein. In diesem Fall müßte der gemessene Anstieg zu klein herauskommen, wie es gefunden wurde.

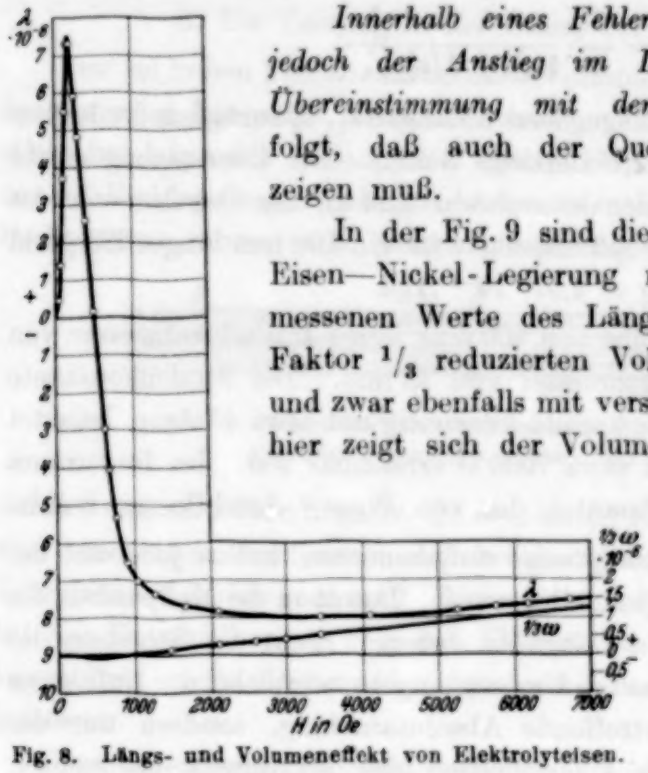


Fig. 8. Längs- und Volumeneffekt von Elektrolyteisen.

Innerhalb eines Fehlers von etwa 5 bis 10% ist jedoch der Anstieg im Längseffekt nachgewiesen, in Übereinstimmung mit dem Volumeneffekt. Daraus folgt, daß auch der Quereffekt denselben Anstieg zeigen muß.

In der Fig. 9 sind die von Masiyama[1]) an einer Eisen—Nickel-Legierung mit 40% Nickelgehalt gemessenen Werte des Längseffektes und des um den Faktor $^1/_3$ reduzierten Volumeneffektes aufgezeichnet, und zwar ebenfalls mit verschiedenem Nullpunkt. Auch hier zeigt sich der Volumeneffekt deutlich im Längseffekt, da die Steilheit der beiden Kurven innerhalb der von Masiyama erzielten Meßgenauigkeit übereinstimmt.

Bei den anderen von Masiyama untersuchten Legierungen konnte diese Übereinstimmung nicht nachgewiesen werden. Bei diesen reicht das von ihm angewendete Maximalfeld nicht aus.

Diese Ergebnisse bestätigen also die in Teil I gemachte Annahme, daß die *Magnetisierung als reine Funktion des Volumens* angesetzt werden kann, da eine Abweichung des im Längseffekt gefundenen Anstiegs bei hohen Feldern von dem dritten Teil des Volumeneffektes im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht nachgewiesen werden kann.

4. Der Volumeneffekt von Kobalt.

In Abschnitt 2 wurde darauf hingewiesen, welchen Wert die Kenntnis des Volumeneffektes von Kobalt hat. Das Ergebnis wurde dort schon vorweggenommen. Hier sollen nun die näheren Angaben über die Messung folgen.

Aus Kobalt, das von Herrn Dr. Kussmann freundlichst zur Verfügung gestellt worden war, wurde ein Ellipsoid von 38 mm Länge und 6 mm Durch-

[1]) Y. Masiyama, l. c.

messer hergestellt und wie die Eisenproben geglüht. Nachdem eine vorläufige Messung gezeigt hatte, daß ein Feld von 7000 Ø zum sicheren Nachweis des bei hohen Feldern auftretenden Volumeneffektes nicht ausreicht, mußte die Messung in der oben beschriebenen Spule von 100 mm Länge vorgenommen werden. Das Feld dieser Spule ist über eine Länge von 38 mm schon sehr inhomogen, doch ist nicht anzunehmen, daß der gefundene Effekt etwa durch das inhomogene Feld verursacht sein könnte. Die Inhomogenität des Feldes hätte wohl eine Kontraktion vortäuschen, aber nicht den gefundenen Anstieg erzeugen können.

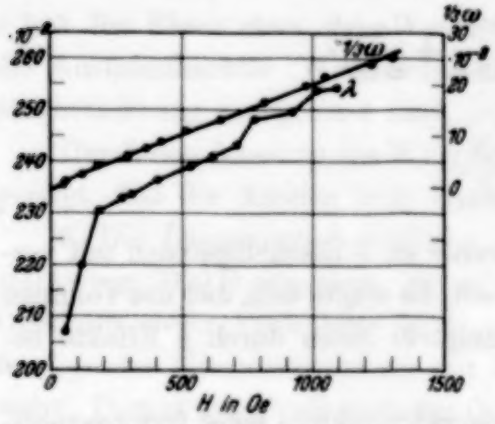


Fig. 9. Längs- und Volumeneffekt von Eisen mit 40 % Nickel. Nach Masiyama.

Fig. 10. Volumeneffekt von Kobalt.

Um die langwierige punktweise Aufnahme der Kurve zu sparen, wurde der Effekt mittels einer Registrierapparatur, die gleichzeitig Feld und Volumen aufzeichnete, aufgenommen[1]).

Die erhaltene Kurve zeigt Fig. 10. Als wichtigstes Ergebnis zeigt sie den Anstieg des Volumens bei Feldern über etwa 6500 Ø. Dieser Anstieg beträgt etwa $5 \cdot 10^{-10}$ 1/Ø. Die bei der Kurve erzielte Meßgenauigkeit ist jedoch ziemlich gering, da Kobalt eine sehr große Wärmeentwicklung bei der Magnetisierung zeigt. Der Wert des bei hohen Feldern gefundenen Anstiegs kann etwa bis auf einen Faktor 2 unsicher sein.

Es wurde zunächst noch nicht untersucht, ob die Wärmeentwicklung in der Hauptsache auf die hohe Koerzitivkraft des Kobalts oder auf den magnetokalorischen Effekt zurückzuführen ist. Ebenso kann zunächst noch nicht angegeben werden, wieviel des Anstiegs durch den reversiblen magnetokalorischen Effekt verursacht ist. Qualitativ dürfte sich das Bild bei einer genauen Untersuchung wohl nicht ändern, doch soll dem Betrag des Anstiegs zunächst noch kein sehr großes Gewicht zugesprochen werden.

---

[1]) Über die Registrierapparatur sollen genauere Angaben in einer späteren Mitteilung erfolgen.

Zusammenfassung.

1. Die Längsmagnetostriktion von Eisen wurde an 5 Ellipsoiden mit dem Dimensionsverhältnis $b = 1, 2, 3, 4$ und 5 gemessen. Es ergab sich ein Formeffekt, der sich in folgender Weise äußert:

Die Längsmagnetostriktion eines ferromagnetischen Ellipsoids mit dem Entmagnetisierungsfaktor N unterscheidet sich bei gleicher Magnetisierung von der eines unendlich langen Stabes ($N = 0$) um den Wert

$$\lambda_F = \frac{1}{2} J^2 N \left(\frac{1}{3k} + \frac{a}{2G}\right).$$

Dabei ist

$$a = -\frac{1}{N}\frac{\partial N}{\partial A_{11}}.$$

2. Die Volumenmagnetostriktion wurde an 5 Eisenellipsoiden mit verschiedenem Dimensionsverhältnis gemessen. Es zeigte sich, daß das Volumen bei reinem Eisen durch 3, bei verunreinigtem Eisen durch 4 Effekte beeinflußt wird:

a) Der Formeffekt. Die Volumenmagnetostriktion eines ferromagnetischen Ellipsoids mit dem Entmagnetisierungsfaktor N unterscheidet sich von der eines unendlich langen Stabes um den Wert

$$\omega_F = \frac{1}{2} J^2 N \frac{1}{k}.$$

b) Die Inversionsprozesse haben bei sehr reinem Eisen für den Fall $N = 0$ keinen Einfluß auf das Volumen. Für den Fall $N \neq 0$ verursachen sie einen parabelförmigen Anstieg des Volumens mit der äußeren Feldstärke. Die Extrapolation dieser Parabel bis zum Scherungsfeld liefert den Formeffekt. Verunreinigtes Eisen zeigt auch im Fall $N = 0$ eine Volumenänderung durch Inversionsprozesse.

c) Der Kristalleffekt. Die Drehprozesse verursachen außer ihrem Beitrag zum Formeffekt eine Volumenänderung, aus der die Abhängigkeit der Kristallenergie von der Volumendehnung ausgerechnet werden kann, und zwar auf Grund der Gleichung

$$\omega_K = -\frac{\varkappa \cdot K}{5k}.$$

$\varkappa$ ist dabei die relative Änderung der auf die gleiche Masse bezogenen Kristallenergie mit der Volumendehnung. ω_K hat bei Eisen etwa den Wert $-5 \cdot 10^{-7}$, $\varkappa$ den Wert 19.

d) Der linare Anstieg bei hohen Feldern. Oberhalb der technischen Sättigung steigt das Volumen linear mit dem Feld an. Der Anstieg beträgt

bei Eisen etwa $6 \cdot 10^{-10}$ 1/Ø. Diese Volumendehnung kann zurückgeführt werden auf eine Änderung der spontanen Magnetisierung. Der zahlenmäßige Zusammenhang wird dabei ausgedrückt durch eine Zahl ε, die die relative Änderung des magnetischen Gesamtmoments mit der Volumendehnung angibt, und zwar ist der Anstieg

$$\frac{\partial \omega}{\partial H} = \frac{\varepsilon I_s}{k}.$$

ε hat für Eisen etwa den Wert 0,6. Aus diesem Tatbestand folgt, daß die Austauschkräfte (Weisssches Feld), die für den Wert der spontanen Magnetisierung maßgebend sind, mit dem Abstand der Atome wachsen.

Durch eine Messung des Weissschen magnetokalorischen Effekts wurde gezeigt, daß der Anstieg kein Temperatureffekt ist.

3. Die Längsmagnetostriktion von Eisen wurde bis zu einer Feldstärke von 7000 Ø gemessen. Sie zeigt bei etwa 3500 Ø einen Umkehrpunkt. Oberhalb dieser Feldstärke setzt ein Zuwachs der Länge ein, der in befriedigender Übereinstimmung mit dem dritten Teil des Volumenanstiegs steht. Daraus folgt, daß auch der Quereffekt denselben Anstieg zeigen muß.

4. Der Volumeneffekt von Kobalt wurde bis zu einem Feld von 10500 Ø untersucht. Dabei zeigte sich oberhalb 6500 Ø ein Anstieg des Volumens, der in der Größenordnung von $5 \cdot 10^{-10}$ 1/Ø liegt.

Es ist wahrscheinlich, daß alle binären Legierungen der Eisen—Nickel—Kobalt-Reihe, vielleicht auch die ternären Legierungen oberhalb der technischen Sättigung einen Anstieg des Volumens zeigen.

Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im Institut für theoretische Physik an der Technischen Hochschule zu Berlin, auf Anregung von Herrn Prof. Dr. R. Becker. Für sein lebhaftes Interesse, seine stete Unterstützung und seine wertvollen Hinweise möchte ich ihm an dieser Stelle danken. Ferner danke ich den Herren Dr. A. Kussmann von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Dr. Masing vom Forschungslaboratorium und Dr. Preisach und Kersten vom Zentrallaboratorium der Siemens & Halske A.-G., die teils durch freundliche Überlassung von Materialien, teils durch Ratschläge die Untersuchung förderten. Auch der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die durch Bereitstellung von Geldmitteln die Untersuchung überhaupt erst ermöglichte, fühle ich mich zu Dank verpflichtet.

Berlin-Charlottenburg, am 1. Dezember 1933.

[Aus dem Hochspannungsinstitut Neubabelsberg der Technischen Hochschule Berlin[1]).]

Über Fortschritte im Bau und in der Leistung des magnetischen Elektronenmikroskops.

Von **E. Ruska** in Berlin-Wilmersdorf.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Dezember 1933.)

Einleitung. — A. Bau des magnetischen Elektronenmikroskops. 1. Bauart. 2. Einzelteile: Entladungsrohr mit Kühlkörper — Objektwechselkammer — Tubus — Pumpe — Aufnahmekammern — Spulen. 3. Notwendigkeiten und Möglichkeiten der Verbesserung: Entladungsrohr — Objektkammer — Pumpenanschluß — Innenaufnahme. — B. Leistung des magnetischen Elektronenmikroskops. 1. Auflösung, Apertur und Intensität. 2. Verteilung der Vergrößerung. 3. Bildeinstellung. 4. Objektstärke und Strahlspannung. 5. Ergebnisse und Aussichten.

Einleitung.

Das Elektronenmikroskop (EM) kann nach zwei verschiedenen Richtungen unsere bisherige Kenntnis grundsätzlich erweitern. Die erste Möglichkeit betrifft die Sichtbarmachung der örtlichen und zeitlichen Emission von Kathoden aller Art, wie auch von anderen Elektronen emittierenden Körpern. Dieser Weg ist schon im ersten Stadium der systematischen elektronenoptischen Untersuchungen beschritten worden. Das zweite für unsere Erkenntnis wohl noch wesentlichere Gebiet ist die Sichtbarmachung bisher unzugänglich kleiner Teilchen und Einzelheiten, die infolge der äußerst geringen, den Elektronen nach de Broglie zuzuordnenden Wellenlängen grundsätzlich möglich ist. Dieser Mikroskopie zugänglich sind beliebige (auch alle organischen) Objekte, sofern sie ohne Schaden zu nehmen (Strukturänderung), als genügend dünne Folien hergestellt und in das Vakuum gebracht werden können. Die Erreichung und Überholung des Auflösungsvermögens des gewöhnlichen Mikroskops ist erst in jüngster Zeit erfolgt[2]). Die für diesen Zweck gebaute Apparatur und die Arbeitsmethoden sollen nachstehend beschrieben, einige der erhaltenen Mikrophotogramme gezeigt und Überlegungen über die Möglichkeit weiterer Leistungssteigerung angestellt werden.

---

[1]) Vorstand Prof. A. Matthias. — [2]) E. Ruska, Forsch. u. Fortschr. **10**, 8, 1934.

A. Bau des magnetischen EM.

1. Bauart.

Das im folgenden beschriebene EM sollte einerseits stärkste Vergrößerungen bei guter Bildschärfe ermöglichen, d. h. ein deutlich über die bisherige Grenze beim Lichtmikroskop hinausgehendes Auflösungsvermögen besitzen. Andererseits sollte Entwicklungsarbeit geleistet werden in der Richtung, das EM als Übermikroskop für die Untersuchung beliebiger durchstrahlter Objekte zu verwenden. Das Bedürfnis nach einer Erweiterung des Anwendungsbereichs über die bisher meist betriebene Untersuchung von Kathoden oder sonstigen selbstemittierenden Objekten[1]) hinaus tritt mit erreichter Überholung des lichtoptischen Auflösungsvermögens von selbst in den Vordergrund.

Mit dieser Aufgabenstellung war die grundsätzliche Bauart des EM weitgehend gegeben. Wegen der Gasmengen, die durch das Einschleusen und Nachgasen von Objekten und photographischen Platten in die Apparatur gelangen, wird diese immer an die Pumpe angeschlossen sein müssen. Für die Wahl der magnetischen Spule als Optik waren deren gute optische Eigenschaften, insbesondere auch ihre bequeme Abblendbarkeit entscheidend. Der große Vorsprung der elektrischen Linse bezüglich kleiner Brennweite[2]) (allerdings nur bei minimalen Eintrittsgeschwindigkeiten der Elektronen, so daß sie bisher nur für Kathodenuntersuchungen verwandt werden konnte) war inzwischen durch entsprechende Bauweise der Spulen[3]) erheblich verringert worden. Dazu kam die Verwendbarkeit der Spule auch für höchste Strahlspannungen, wie diese zur Untersuchung durchstrahlter Objekte notwendig sind. Die Form der neuen Spule (innen liegende Polschuhe mit minimalem, freiem Querschnitt) verlangte eine Metallausführung der Gesamtapparatur, wie sie auch bei dem Aufbau aus vielen Teilen (allein drei verschiedene Spulen, Objektkammer, Aufnahmekammern u. a.) zweckmäßig erschien. Wegen des mäßigen Vakuums (etwa 10^{-4} mm Hg), das in solchen stark zusammengesetzten und leicht auseinandernehmbaren Apparaturen zu erreichen ist, war die zunächst gegebene Strahlquelle das Gasentladungsrohr, das wegen seiner nahezu punktförmigen Emission und guten Richtstrahlereigenschaft auch optisch am geeignetsten ist.

---

[1]) Unter selbstemittierenden Objekten sollen diejenigen verstanden werden, deren abbildende Strahlung im Objekt ihren Ursprung nimmt, wobei die Ursache dazu auch außerhalb gelegen sein kann. Es sind dieses also nicht nur kalte, glüh- und lichtelektrische Kathoden, sondern beispielsweise auch Körper, von denen unter irgendwelchen Einflüssen (Elektronen-, Höhen-, Röntgenstrahlung) Sekundärelektronen ausgehen. — [2]) H. Johannson, Ann. d. Phys. **18**, 385, 1933. — [3]) E. Ruska, Berliner Dissertation, erscheint demnächst.

Die Bauweise der Gesamtapparatur (Fig. 1) lehnt sich eng an die im Hochspannungslaboratorium der Technischen Hochschule, Berlin, und von der Studiengesellschaft für Höchstspannungsanlagen[1]) entwickelten Konstruktionen von Kathodenstrahloszillographen hoher Leistung an[2]). Insbesondere konnten von dort vakuumtechnisch erprobte Elemente übernommen werden. Das EM ist senkrecht aufgestellt wegen der dann besonders bequemen Beobachtbarkeit von Objekt, Zwischenbild und endgültigem Bild in der gewohnten Weise. Die senkrechte Orientierung schien ferner deshalb am günstigsten, weil zur Zentrierung der Einzelteile hier keine besonderen konstruktiven Maßnahmen notwendig sind, um die Wirkung des Eigengewichts auszugleichen, und weil ferner Zerlegung und Aufbau besonders leicht sind. Der letzte Grund und die durch kein Stützgestell beeinträchtigte Zugänglichkeit aller Teile, insbesondere der Objektkammer sprachen weiter für die Bauart mit obenliegender Kathode.

Fig. 1. Gesamtansicht des elektrischen Elektronenmikroskops. (Länge vom Kathodenschirm bis Kassettenboden = 1,20 m)

Die Apparatur zerfällt axial in verschiedene in sich abgeschlossene Bauteile. Von oben nach unten sind dies: Entladungsrohr, Kühlkörper dazu, Kondensorspule, Objektwechselkammer, Objektivspule, Zwischenbildtubus, Projektionsspule und Endtubus mit Aufnahmekammer. Alle Teile werden unter Zwischenlage von Gummidichtungen miteinander verbunden und gleichzeitig zentriert durch Überwurfmuttern, die bei unzureichendem Vakuumdruck auch noch eine genügende Anpressung gewährleisten. Sämtliche Teile sind hierfür an beiden Enden mit Dichtungsflanschen versehen, die auf ihrer Stirnfläche zwei konzentrische konvexe Dichtungsriefen aufweisen. Diese greifen kammartig zwischen entsprechende

[1]) Studiengesellschaft für Höchstspannungsanlagen e. V. Berlin-Charlottenburg 2, Bismarckstr. 111. — [2]) Die Anfertigung der meisten Einzelteile, insbesondere der recht schwierigen Spulengehäuse, übernahm Herr Mechanikermeister A. Keltz, Berlin-Zehlendorf. Endtubus und Aufnahmekassette wurden von den Institutsmechanikern Herrn Gürgen und Herrn Reichert hergestellt.

Riefen des Anschlußteiles und stellen auf der zwischenliegenden Gummidichtung praktisch den ganzen Luftabschluß her. Fast alle diese Verbindungen haben gleichen Durchmesser und sind in gleicher Weise ausgebildet, so daß die Einzelbauteile in beliebiger Reihenfolge zusammengesetzt werden können, wodurch das EM für die verschiedensten Untersuchungen nach jeweils kurzem Umbau brauchbar ist. Für sämtliche Beobachtungsfenster ist zum Schutze gegen Röntgenstrahlen Bleiglas von 6 bis 10 mm Stärke (Bleiäquivalentstärke 1,5 bis 2,5 mm) verwandt.

2. *Einzelteile.*

Entladungsrohr und Kühlkörper. Das Entladungsrohr zur Beleuchtung der zu untersuchenden Objekte muß außerordentlich ruhig, d. h. ohne Stromstöße und damit verbundene Spannungsrückgänge brennen. Diese Anforderung wächst mit steigenden Vergrößerungen immer mehr. Das Rohr soll ferner den Dauerbetrieb bei hohem Betriebsstrom aushalten und muß trotzdem ein möglichst punktförmiges Emissionsgebiet behalten. Schließlich soll es gute Richtstrahlereigenschaften haben, d. h. es muß die Strahlstromdichte von der Strahlachse nach außen möglichst rasch abfallen[1]). Alle vier Forderungen werden zur Zeit durch das von Knoblauch[2]) für den Kathodenstrahloszillographen entwickelte Metallentladungsrohr (Gasentladungsrohr mit kalter Al- bzw. Eisenkathode) am besten erfüllt. Es besteht aus einem 22 cm langen röhrenförmigen Isolator aus Steatit oder Hartporzellan mit geschliffenen Endflanschen, auf die mittels Überwurfmutter und geteilten Ringen auf der einen Seite ein rotationssymmetrischer Kathoden-

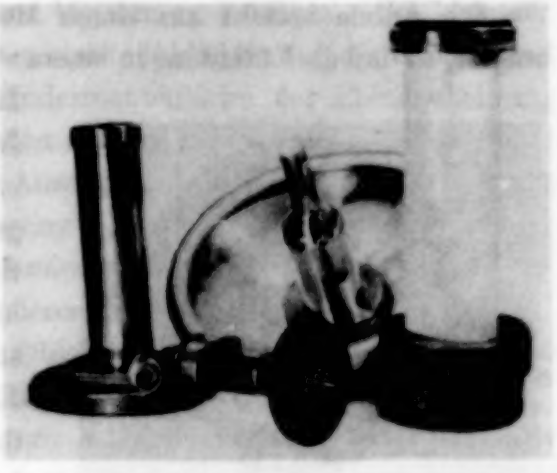


Fig. 2. Entladungsrohr mit dem Kühlkörper.

[1]) Als Kennlinie zur Beurteilung einer Röhre trägt man am besten den Strahlanteil, der in einen bestimmten Raumwinkel fällt, über diesem auf. Vgl. auch F. Malsch, Arch. f. Elektrot. **27**, 642, 1933 und B. v. Borries u. E. Ruska, Forschungsheft 3/4 der Studiengesellschaft für Höchstspannungsanlagen, Berlin 1934. — [2]) M. Knoll, H. Knoblauch und B. v. Borries, Elektrot. ZS. **51**, 966–970, 1930; ferner H. Knoblauch, Forschungsheft 3/4 der Studiengesellschaft für Höchstspannungsanlagen, Berlin 1934.

körper aus Aluminium aufgeschraubt wird. Sein Durchmesser beträgt erst 4,4 cm bei 4,6 cm Innendurchmesser des Isolators und geht nach etwa 7 cm über eine Abrundung auf 1,8 cm (Kathodenschaft) herunter, den es bis zur ebenen Kathodenvorderfläche beibehält. Der vordere Teil, die eigentliche Kathode, ist als auswechselbarer Schraubeinsatz ausgebildet. Ein neuer Kathodeneinsatz wird erst sauber poliert, um einen kleinen und runden Brennfleck zu erzielen. Wenn nach längerer Betriebszeit (etwa 10 Stunden) der Zerstäubungskrater zu tief und breit geworden ist, sinkt die Strahlungsdichte in der Achsenrichtung erheblich und das Rohr brennt nicht mehr so vollkommen ruhig, wie dies für die Aufnahme starker Vergrößerungen notwendig ist, so daß sich die Auswechslung empfiehlt. Die Eisenkathode hat den Vorteil der geringen Empfindlichkeit gegen Hg-Dämpfe, zeigt aber wegen ihrer größeren Zerstäubungsfähigkeit eine schnellere Alterung, die sich in einer Verschlechterung der Richtstrahlung äußert.

Die Anode besteht aus einem Metallrohr, das den Kathodenschaft umgibt, so daß die Entladung in einem völlig von Metallwänden umgebenen Raum brennt. Den Abschluß des Anodenrohres bildet ein Schraubeinsatz, in den mehr oder weniger große Blenden zur Ausblendung des Strahlkegels eingespannt werden können. Zur Verhinderung zu starker Luftdrosselung erhält der Einsatz mehrere für den Strahlendurchtritt verdeckte Entlüftungsbohrungen. Anodenrohr und Anodenblende werden bei der vorliegenden Apparatur in einen eigenen Röhrenkühlkörper eingesetzt, auf den das Entladungsrohr in der üblichen Weise leicht abnehmbar aufgeschraubt wird. Ein Lufteinlaßventil (Spindelschraube) am Kühlkörper ermöglicht die stetige Regelung des Druckes und damit des Arbeitspunktes (Strom-Spannung) der Röhre.

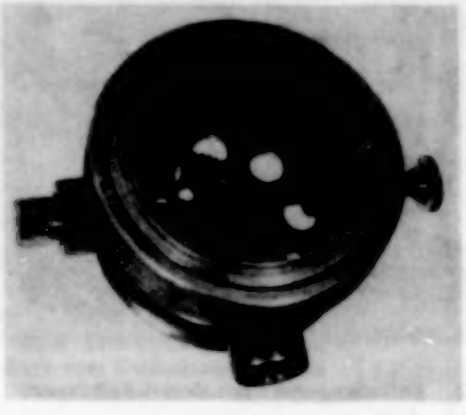


Fig. 3. Objektwechselkammer.

Objektwechselkammer (Fig. 3). Dieser Teil der Apparatur entspricht dem Objekttisch des normalen Mikroskops, er sitzt unmittelbar hinter dem Röhrenkühlkörper, wenn ohne Kondensorspule, hinter dieser Spule, wenn mit Strahlvorsammlung auf das Objekt gearbeitet wird. Die Kammer dient dazu, mehrere Objekte zu untersuchen, ohne beim Objektwechsel das Vakuum zu

unterbrechen. Zu diesem Zwecke sitzt in dem objektivseitigen Boden der Kammer (und zwar unmittelbar vor dem Objektiv) exzentrisch ein Kegelrad, bei dem innerhalb des Zahnkranzes acht Einsatzbohrungen angebracht sind, in denen die Objekte zwischen je zwei Lochblenden durch Schraubringe eingespannt werden. Das Zahnrad sitzt soweit außerhalb der optischen Achse, daß sich beim Drehen die Objektiveinsätze quer zum Strahl genau durch diese bewegen. Die Drehung erfolgt von außen mittels eines konischen Drehschliffes, auf dessen (zum Strahl senkrechter) Achse das zweite Kegelrad sitzt. Die Stellung des Kegelrades kann durch ein Fenster beobachtet werden; eine Rast sorgt für die jeweilige Festhaltung des Rades in den zentrierten Lagen der acht Bohrungen.

Die Objektblenden müssen zur guten Wärmeableitung vollkommen eben (möglichst poliert) sein. Insbesondere muß die Bohrung selbst gratfrei sein, da sonst die Objekte am Bohrungsrand abgedrückt werden, wodurch die Wärmeableitung außerordentlich leidet. Die Blendenbohrung braucht bei den starken Vergrößerungen nur $^1/_{10}$ mm zu betragen. Bei kleineren Bohrungen (0,03 und 0,05 mm) traten starke Bildfehler auf, die ihren Grund in der Reflexionswirkung der Zylindermantelfläche der Blendenbohrung hatten. Solche sehr kleinen Blenden müssen daher einseitig angesenkt werden. Diese Ansenkung beider Blenden soll die engste Blendenbohrung in der Länge auf höchstens den doppelten Blendendurchmesser beschränken. Eine günstige Blendenausbildung ist in Fig. 4 gezeigt. Die erste Blende („Objektträger") ist zur guten Wärmeabfuhr ziemlich stark, die zweite („Deckglas") möglichst schwach, um an Entfernung bis zum Objektiv zu sparen. Der Blendensitz muß genau passend sein (Toleranz möglichst nicht größer als $^3/_{100}$ mm). Günstig ist die Verwendung von Edelmetallen mit hohem Schmelzpunkt (Goldplatin), um ein Verdampfen des Blendenmaterials oder Schmelzspuren an der Blendenbohrung, aber auch die Bildung von isolierenden Oxydteilchen in der Bohrung zu vermeiden. Die letzteren können durch Aufladung zu optischen Störungen Veranlassung geben. Sehr zu empfehlen ist beim Arbeiten die Abblendung des Strahles unmittelbar vor dem Objekt durch eine „Vorsammelblende", deren möglichst groß zu machende Wärmeableitung jedoch nicht nach der Objektkammer, sondern nach der Kondensorspule hin erfolgen soll. Die mit Entlüftungslöchern versehene Kupferblende wird daher in diese Spule geschraubt.

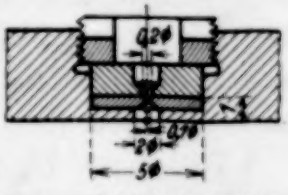


Fig. 4. Geeigneter Objektträger (Maße in Millimeter).

Die Objektwechselkammer erleichtert natürlich Untersuchungen ganz wesentlich. Es können entweder zur ersten Orientierung verschiedenartige

Objekte eingesetzt werden, deren Verhalten im EM geprüft werden soll, oder es können auch gleichartige Objekte vorrätig gehalten werden, besonders dann, wenn sie durch die Bestrahlung leicht zerstört werden. Ferner wird man immer in einen Einsatz ein Blind- und Meßobjekt (etwa eine Lochblende mit bekanntem Durchmesser) einsetzen. Bei Vorschaltung dieses wärmeunempfindlichen Objektes erfolgt die erste Zündung des Entladungsrohres (stärkerer Stromstoß) und dann auch die optische Einstellung (Strom der Vergrößerungsspulen und der Kondensorspule). Weiter kann so auf einfache Weise die Vergrößerung der beiden Abbildungsstufen mittels Meßleuchtschirmen am Ort des Zwischenbildes und des endgültigen Bildes und damit die Gesamtvergrößerung festgestellt werden. Bequem ist auch die Verschiebemöglichkeit des Objektes zum Ausgleich der Verbiegung der optischen Achse durch das Erdfeld (exzentrische Lage des Zwischenbildes auf dem Schirm) und zur Trennung von Objekt und Leuchtschirmstruktur auf dem Zwischenbildschirm. Auch die Ausmessung des Zwischenbildes auf dem Meßschirm wird erleichtert, ebenso die zentrische Bestrahlung des Objektes. Durch Vergleich des Abbildungsstromes von Folien verschiedener Dicke ist die Bestimmung des häufigsten Geschwindigkeitsverlustes in diesen Objekten möglich. Durch Beobachtung der Ausbreitung des Strahles hinter einer Objektblende mit und ohne Folie bei nicht eingeschalteter Optik kann die zerstreuende Wirkung der Folie quantitativ bestimmt werden.

Tubus (vgl. Fig. 1). Hinter beiden Vergrößerungslinsen sitzt je ein Tubusrohr, durch dessen Länge bei den gegebenen Kleinstbrennweiten der magnetischen Linsen die maximal mögliche Vergrößerung der einzelnen Stufen festgelegt ist. Die Tubusrohre besitzen seitlich angesetzte Rohrstutzen, deren Anschlußflansche ebenso wie die Endflansche der Einzelteile des EM untereinander gleich sind, so daß mit ebenfalls normalen Überwurfmuttern Beobachtungsfenster, Ventile, Vakuumprüfrohre oder andere Einzelheiten, wie Schliffe und Verstellfederungskörper für bewegliche Zwischenbildschirme oder Faraday-Käfige nach Belieben aufgeschraubt werden können. Solche Anschlüsse sind in einigen wenigen Größen normiert, für die auch die Anschlußteile gebaut werden. Wird ein Stutzen nicht gebraucht, so kann er durch einen Blindflansch (flache runde Scheibe) verschlossen werden, der durch die Mutter auf die Dichtung gepreßt wird. Der Zwischenbildtubus erhält zwei bis drei Beobachtungsfenster und ein Prüfrohr.

Der Tubus der zweiten Vergrößerungsstufe erhält bei der vorliegenden Ausführung außerdem noch den Pumpstutzen, an den der Hahn der Hochvakuumpumpe angeschlossen wird. Der Tubus ist mit dem Stütz-

gestell verschraubt, das seinerseits stabil auf dem Experimentiertisch befestigt war.

Die Pumpe, zu der am besten die leistungsfähige drei- oder vierstufige Hg-Diffusionspumpe aus Stahl verwandt wird, ist über einen Metallhahn und ein federndes Tombakrohr zur Fernhaltung der Hg-Siedestöße vom EM mit diesem verbunden und für sich gesondert abgestützt. Der lichte Querschnitt des Hahnkükens beträgt überall 40 mm, die sonstige (kurze) Pumpenleitung 50 bis 60 mm, um die Saugleistung groß zu halten. Damit nicht das ganze Luftvolumen der Apparatur bei neuem Auspumpen durch die heiße Hg-Pumpe strömt, hat das Hahnküken außer der Verbindungsstellung mit dem Hochvakuumstutzen und einer Absperrstellung noch eine Vorvakuumstellung, bei der das erste Auspumpen erfolgt. Erst nach Erreichung des Vorvakuums in der Apparatur wird der Hahn auf die Hochvakuumpumpe weitergeschaltet. Der Lufteinlaß in das EM erfolgt am besten durch ein besonderes Ventil an der Apparatur, um keinen Luftstrom vom Pumpenhahn zum EM zu erzeugen, durch den leicht Hg in die Apparatur kommt, was mit Rücksicht auf ruhiges Brennen der Entladung zu vermeiden ist. Dieses Ventil kann in einfachster Form aus einem Blindflansch mit Schaft bestehen, der nach Lockern der Überwurfmutter heruntergedrückt wird, so daß sich der Blindflansch vom Stutzenflansch abhebt.

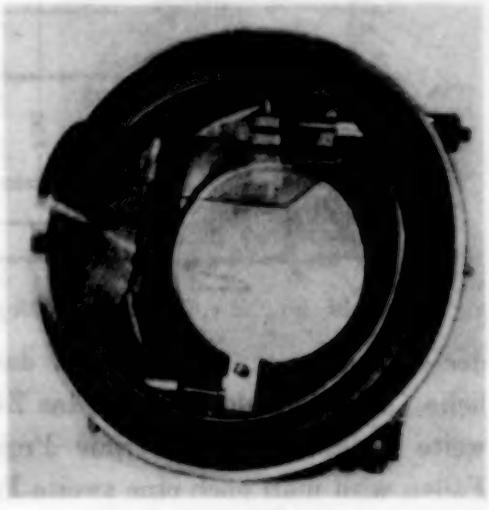


Fig. 5. Außenaufnahmekammer.

Aufnahmekammer. Als Abschluß der Apparatur können an den letzten Tubus Kammern für Außen- oder Innenaufnahmen angesetzt werden. Sie lassen sich in drei bis vier Sekunden durch eine einfache Vorrichtung anbringen oder abnehmen. Die Außenaufnahmekammer (Fig. 5) enthält bei der bisherigen Ausführung vier Leuchtschirme, die durch konische Schliffe wahlweise in die gleiche Ebene des Strahlenganges gebracht werden können. Vorhanden sind zwei runde 10 cm große Metalleuchtschirme mit erhöhtem Rande, von denen einer eine in den Boden gravierte Millimeterteilung trägt. Die Zentimeterstriche werden alle 5 mm angekörnt, da Unterschiede in der Strichstärke beim Selbstleuchten der Striche schlecht herauskommen. Als dritter und vierter Schirm können

rechteckige Glasleuchtschirme (10×11 cm^2), einer mit Leuchtmaterial und einer metallbestäubt[1]), angebracht werden. Statt dessen können jedoch auch weitere Metallschirme als Ersatz oder mit anderem Leuchtmaterial zu Vergleichszwecken eingesetzt werden[2]). Um empfindliche Schirme zu erhalten, wird die Leuchtsubstanz ohne Bindemittel als Alkoholaufschwemmung auf die Schirme gegossen. Das empfindlichste Material war ein blauleuchtendes Zinksulfid mit sehr feinem Korn[2]). Für dieses Leuchtmaterial zeigte sich wegen ihrer großen Blauempfindlichkeit die Isochromplatte am geeignetsten. Aufgenommen wurde von der Seite des einfallenden Strahles über einen im Vakuum befindlichen Oberflächenspiegel durch einen der seitlichen Beobachtungsflansche mit Schneider-Xenar 1 : 3,5 in $^7/_8$ natürlicher Größe. Den zur Außenaufnahme von unten (Glasleuchtschirme) durchsichtigen Boden der Kassette bildet zum Schutze gegen Röntgenstrahlen eine Bleiglasplatte.

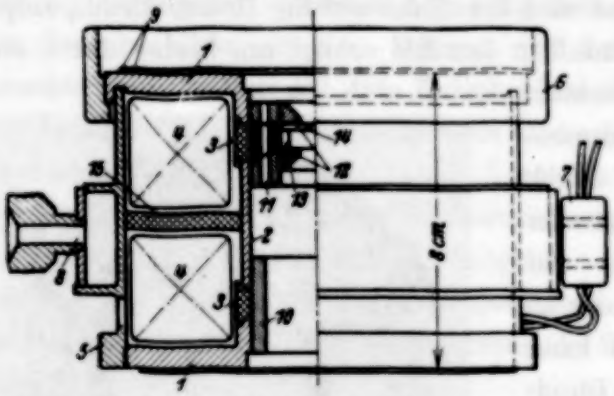


Fig. 6. Schnitt durch die Objektivspule (Doppelobjektiv).

Spulen (Fig. 6 bis 9). Ein leistungsfähiges magnetisches Mikroskop braucht zu den meisten Untersuchungen drei Spulen: die Kondensorspule zur Sammlung des beleuchtenden Strahles auf das zu untersuchende Objekt, die eigentliche Objektivspule, und die das Zwischenbild mit ebenfalls kleiner Brennweite nochmals vergrößernde Projektionsspule. Nur in ganz extremen Fällen wird man noch eine zweite Projektionsspule anordnen, d. h. mit zwei Zwischenbildern arbeiten. Es zeigt sich, daß die Anforderungen an alle Linsen im wesentlichen dieselben sind, so daß für alle drei Verwendungsarten einheitliche Konstruktionen entwickelt werden konnten.

In einer vorhergehenden Arbeit[3]) wurde an einer ersten Ausführung (Fig. 6 und 7) das optische Verhalten geprüft und nach den dort gewonnenen Ergebnissen eine verbesserte Spule gebaut (Fig. 9). Die *technische Ausbildung der Spulen*[4]) ist aus der Schnittzeichnung Fig. 6 ersichtlich. Der eine Hauptteil

[1]) M. Knoll u. E. Ruska, Ann. d. Phys. **12**, 607, 1932. — [2]) Dieses Material stellte mir Prof. Dr. A. Schleede, Leipzig, dankenswerterweise zur Verfügung. — [3]) Vgl. Anm. 2, S. 581. — [4]) Bei der konstruktiven Durchbildung der Spule verdanke ich den Herren Dr.-Ing. B. v. Borries und Dr. Ing. M. Freundlich wertvolle Ratschläge.

der Spulenkapselung besteht aus den beiden Abschlußtellern (1) aus Eisen und dem sie verbindenden eisernen Innenrohr (2). An den beiden Anschlußtellern sind Messingringe (3) dazwischen gesetzt, die vakuumdicht mit den Eisenteilen verlötet sind. Nach Aufbringen der Wicklung (4) wird der Außenmantel (5) zusammen mit der Überwurfmutter (6) über den kleineren Tellerflansch geschoben und mit dem Kernteil verschraubt. Die Überwurfmutter dient der Verschraubung mit dem Nachbarteil, bei der Objektivspule beispielsweise mit dem Objekttisch. Die mit Isolierschlauch überzogenen Enden der Wicklungen werden nachträglich durch Öffnungen im Außenmantel an eine Anschlußklemme (7) herausgeführt, die auf der Wasserkühlung (8) des Mantels befestigt ist. Eine solche Wasserkühlung der Spule ist zweckmäßig, um die Änderung des eingestellten Spulenstroms und damit der Brennweite der Spule klein zu halten. Da eine Wasserkühlung auch für das Entladerohr und die Quecksilberpumpe benutzt wird, bedeutet die Spulenkühlung kaum einen Mehraufwand. Alle Kühlstellen sind hintereinander geschaltet. Mit (9) sind die Dichtungsriefen auf den Anschlußflanschen bezeichnet.

Fig. 7. Ansicht des magnetischen Doppelobjektivs.

Das ganze Innenrohr der Spule ist mit einem durchgehenden Gewinde versehen. Soll ein Spalt nicht als Linse wirken, so wird er durch ein Kurzschlußstück (10) (Hohlzylinder aus Eisen mit Außengewinde) überbrückt. Die offenen Spalte, die als Vergrößerungslinsen wirken sollen, erhalten noch eine „innere Optik" aus ringförmigen eisernen Polschuhen. Um das Auspumpen nicht zu erschweren, wird erst ein Zwischenstück mit mehreren im Kreis angeordneten axialen Lüftungsbohrungen eingeschraubt. Dieser „Polschuhträger" (11) besteht entsprechend dem Innenrohr der Spulenkapselung aus drei miteinander fest verbundenen ringförmigen Teilen [vgl. im folgenden Fig. 8[1])], zwei äußeren Eisenteilen und dem inneren Messing-

[1]) Der in Fig. 8 u. a. gezeigte Polschuh mit *rechteckigem* Durchlaß dient dazu, um zusammen mit dem *runden* Spulengehäuse eine Zylinderlinse zu erzeugen. Versuche mit Blenden und Kathodenabbildung ergaben sehr gute optische Eigenschaften dieser Zylinderlinse. Solche Linsen erweisen sich für manche Spezialaufgaben der Kathodenstrahloszillographie und der Tonaufzeichnung als zweckmäßig.

teil und trägt ein ebenfalls durchgehendes Außengewinde und Innengewinde. Erst in das innere Feingewinde werden die eigentlichen Polschuhe (12) eingeschraubt unter Zwischenlegung von Abstandsstücken (13) und Blenden (14) aus Messing. Durch die letzteren werden bei starken Öffnungsfehlern der Polschuhe die Randstrahlen in verschieden hohem Maße ausgeblendet. Bewährt hat sich als Material für die Polschuhe bisher schwedisches Holzkohleneisen.

Die Polschuhe der Projektionsspule sind auf der einen Seite eben, auf der anderen Seite von der Bohrung aus trichterförmig mit einem Gesamtöffnungswinkel von 90° erweitert. Die Abrundung am lichten Durchmesser hat im Querschnitt einen Radius von 1 mm. Auf der Vorderseite des ersten Polschuhes liegt der Zwischenbildschirm in Form einer runden Blende mit zentralem Loch, die genau in das Polschuhgewinde paßt. Zum Zwecke der Messung der Vergrößerung der Projektionsstufe kann noch unmittelbar hinter dem ersten Polschuh eine zentrierte Lochblende von bekanntem und gegenüber dem Schirmloch von kleinerem Lochdurchmesser eingelegt werden.

Die Objektivspule erhält, um das Feld möglichst nahe an das Objekt zu bringen, besser unsymmetrische Polschuhe, deren engster Durchmesser nach dem Objekttisch zu verlegt ist (vgl. Fig. 8). Der erste Polschuh ist so weit nach der Objektkammer zu gelegen, daß das Objektkarussell unter Vakuum, d. h. bei zusammengedrückter Dichtung, zwischen Objektivspule und Objektkammer gerade noch ohne metallische Reibung gedreht werden kann.

Bei Verwendung der Spule als Kondensorlinse kann die innere Optik (Polschuhring und Polschuh) fehlen, zweckmäßig ist lediglich eine relativ weite Mittelpunktsblende geringer Luftdrosselung, die als Anodenabschluß oben schon beschrieben wurde.

Bei der ersten Spulenausführung (Fig. 6 und 7) wurden aus mehreren Gründen sowohl zwei Spalte wie zwei Wicklungen vorgesehen. *Erstens* ist man so in der Wahl der Lage der Linse relativ zu den anschließenden Bauteilen des EM freier, es kann entweder der eine oder der andere Spalt magnetisch kurz geschlossen werden. Solange die, die Wicklungen trennende, in zwei Hälften abnehmbare Zwischenwand (15) nicht aus permeablem Material besteht, ist es in erster Annäherung gleichgültig, ob man die eine, die andere oder beide Wicklungen zur Erzeugung des magnetischen Spannungsabfalles am offenen Spalt vom Strom durchfließen läßt.

Doppelobjektiv. *Zweitens* wird durch Ersetzen der trennenden Messingscheibe (15) durch eine Scheibe aus Eisen oder sonst einem permeablen

Material aus der Einfachlinse ein Doppelobjektiv, das praktisch den Revolver des normalen Mikroskops ersetzt. Wir haben dann zwei unabhängig voneinander steuerbare Einzellinsen in gegenseitigem festen Abstand. Durch verschiedene Verteilung der Gesamtbrechkraft (Stromdurchflutung) auf die beiden Einzelspulen kann die Lage der Hauptebenen innerhalb des ganzen Bereiches zwischen den beiden Spalten verschoben werden, so daß von einem kurz vor dem ersten Spalt liegenden Objekt in gegebener Entfernung von der Gesamtspule ein mehr oder weniger stark vergrößertes Bild und auch ein kleineres oder größeres Gesichtsfeld sichtbar wird. Es kann also hier, wie durch den Trieb beim Mikroskop, die Objektivlinse dem Objekt mehr oder weniger genähert werden, wobei indessen gleichzeitig die Brennweite diesem veränderten Abstand angepaßt wird. Die dadurch mögliche *feste axiale Lage des Objektes* in der Apparatur ist besonders deshalb angenehm, weil man zur Auswechslung der Objekte unter Vakuum in vielen Fällen eine Objektverschiebung quer zum Strahl einrichten wird. Eine doppelte Verschiebung quer und längs zum Strahl ist aber unter Vakuum

Fig. 8. Innere Optik der Spulen.

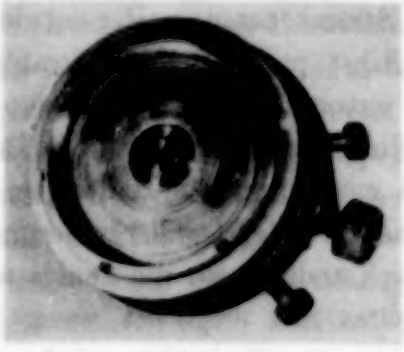


Fig. 9. Zweite Ausführung der magnetischen Objektivspule.

konstruktiv schwierig durchzuführen. Schließlich kann auch noch durch den ersten Spalt schon vor dem zweiten ein Bild erzeugt werden, das durch den zweiten Spalt bereits weiter vergrößert wird, womit sich eine höhere Gesamtvergrößerung ergibt.

Bei der zweiten Ausführung (Fig. 9) wurde der Einfachheit halber auf den zweiten Spalt und die Trennscheibe verzichtet. Zwei in den ungeteilten Wicklungsraum zusammen (bifilar) aufgebrachte Wicklungen können parallel (Vergrößerungsspulen) oder hintereinander (Kondensorspulen) geschaltet werden. Verbessert ist die Querschnittsgestaltung, die Herausführung der Drahtenden und die Wasserkühlung. Weiter ist ein Stutzen mit ins Spuleninnere führender Bohrung vorgesehen, um bei Verwendung als Kondensorlinse ein Lufteinlaßventil anbringen zu können.

Bezüglich Dimensionierung der Spulen und der optisch interessierenden Gesetzmäßigkeiten vgl. die angezogene Arbeit.

3. Notwendigkeiten und Möglichkeiten der Verbesserung.

Das EM ist heute das einzige Forschungsinstrument, durch das auch noch von den feinsten Einzelheiten der Materie geometrisch getreue Bilder erhalten werden können, da die die geometrische Optik begrenzenden Beugungserscheinungen bei allen in Frage kommenden Elektronengeschwindigkeiten praktisch noch nicht in Erscheinung treten. Der Gewinn, der sich für die Forschung hieraus ergibt, ist so groß, daß die Aufwendung außergewöhnlicher Mittel für die noch notwendige Entwicklungsarbeit, wie auch für die einzelne Apparatur gerechtfertigt erscheint. Nach dem heutigen Stande ist die Apparatur besonders noch in den folgenden Richtungen verbesserungsbedürftig:

Das Entladungsrohr muß zu einer Strahlenquelle extremer Spannungs- und Stromkonstanz weiter entwickelt werden. Dabei ist Wert zu legen auf möglichst punktförmigen Strahlansatz bei relativ hohem Betriebsstrom und gutem Richtstrahlvermögen. Der Wert eines so beschaffenen Rohres für die Elektronenmikroskopie kann nicht genug betont werden, da einerseits mindestens die Hälfte der Schwierigkeit bei der photographischen Aufnahme stärkster Vergrößerung vom unruhigen Brennen herrührt und da sich andererseits die kontrastreichsten Bilder bei der Bestrahlung des Objektes mit möglichst wenig divergenten Strahlen ergeben. Ob als Strahlungsquelle das Gasentladungsrohr seine augenblickliche ausgezeichnete Stellung immer beibehalten wird, ist noch ungewiß. Die durch die Gasentladung gegebene Koppelung von Strom und Spannung ist lästig. Bequemer wäre eine optisch gleichwertige Glühkathodenröhre desselben Strom-Spannungsbereichs.

Die Konstruktion der Objektkammer, sowie die Einbringung der Objekte wird immer große Sorgfalt verlangen. Mechanische Präzisionsarbeit und intensivste Objektkühlung sind die Hauptforderungen. Eine eigene gut wirkende Wasserkühlung des Objektträgers wäre wünschenswert. Zur laufenden Untersuchung, insbesondere organischer Objekte, wird man zu den ebenfalls vom Kathodenstrahloszillographen her bekannten Einschleusverfahren greifen.

Pumpenanschluß. Um die geringen miteingeschleusten Luftmengen sowie kleine Gasausbrüche im Entladungsrohr möglichst unschädlich zu machen, empfiehlt es sich, die Pumpe an die Objektkammer anzuschließen.

Konstruktiv ist dann noch peinlicher auf die Vermeidung der Schwingungsübertragung zu achten. Bei der bisher getroffenen Anordnung des Pumpenanschlusses bewirkt die mehrfache Drosselung des Luftquerschnittes auf dem Wege von Entladungsrohr zur Abschlußkassette und Pumpe durch die beiden inneren magnetischen Optiken einen so beträchtlichen Druckabfall, daß das Entladungsrohr bei jedem Gasausbruch 2 bis 5 Sekunden dauernde Stromstöße aufnimmt, während der die optische Einstellung verloren geht. Weiter haben auch schon sehr geringe Undichtigkeiten, die an aus so viel Teilen zusammengesetzten Metallapparaturen nicht leicht zu vermeiden sind, selbst bei leistungsfähigen Pumpen ein zu schlechtes Vakuum im Entladungsrohr zur Folge.

Die Einführung der Innenphotographie wird sich für die Aufnahme sehr starker Vergrößerungen nicht umgehen lassen, da durch die dann möglichen Belichtungszeiten von Bruchteilen der Sekunde eine Unruhe des Elektronenbildes nicht mehr als Unschärfe im photographischen Bilde sich auswirkt. Der konstruktiven Durchbildung ist hier wie anderen Problemen der Elektronenstrahlmikroskopie durch entsprechende Entwicklungsarbeiten am Kathodenstrahloszillographen weitgehend vorgearbeitet (Plattenschleuse, Barometerrohr und Schlitzeinführung [1]). Durch Anwendung der Innenphotographie kann indessen die minimal zulässige Bildintensität praktisch auch nur soweit verringert werden, daß auf der für das Auge empfindlichsten Leuchtsubstanz die Bildhelligkeit noch zur Scharfeinstellung des Elektronenbildes genügt. Eine Blindeinstellung mit nachfolgender entsprechend längerer Belichtungszeit dürfte schwierig sein. Man kann erst die Projektionsspule auf die Zwischenbildschirmebene einstellen, wobei man zur genügenden Beleuchtung mit dem Objektiv das Kathodenbild auf der Bohrung des Zwischenbildschirms erzeugt. Hierzu bringt man am Rande der Bohrung ein kleines Stück zerstreuende Folie an und bildet diese ab, damit die sonst viel zu wenig tiefenscharfe Einstellung genügend genau wird. Erst dann stellt man durch Objektivstromsteigerung das Objektbild auf dem Zwischenbildschirm ein und nimmt das (kaum sichtbare) endgültige Bild auf. Während dieser Zeit müssen natürlich die Spannungen und die einmal eingestellten Ströme völlig konstant bleiben. Dies ist auch Bedingung, wenn auf ein Blindobjekt mit sehr hohem Strahlstrom eingestellt wird, während das Untersuchungsobjekt erst nach erheblicher Verringerung der Strahlintensität vorgeklappt wird. Hierbei ist auch noch völlige Gleichheit der beiden Objektebenen Voraussetzung.

---

[1]) P. Hochhäusler, Elektrot. ZS. **50**, 860, 1929.

B. Leistung des magnetischen EM.

1. Auflösung, Apertur und Intensität.

Beim gewöhnlichen Mikroskop ist die Auflösung der Bildfeinheiten durch das Auflösungsvermögen des Objektivs gegeben. Bei den gegebenen, relativ großen Wellenlängen des sichtbaren Lichtes ist man, um das Auflösungsvermögen zu steigern, zur äußersten Vergrößerung der Apertur gezwungen, die wiederum durch die Korrektionsmöglichkeiten begrenzt ist. Qualitativ liegen diese Verhältnisse auch beim EM vor. Wegen der größenordnungsmäßig kleineren Wellenlänge der Elektronen spielt aber bei den bis heute erreichten Vergrößerungen die Apertur noch keine entscheidende Rolle. Sie kann daher so klein gehalten werden, wie es die gewünschte Fehlerfreiheit des Magnetfeldes erfordert. Lediglich die zulässige Intensität der Objektdurchstrahlung begrenzt hier die Aperturverringerung. Bei einer 10^4fachen Vergrößerung ist das Verhältnis der Strahlungsdichte im Objekt zu der im Bild schon 10^8, selbst wenn die ganze vom Objekt kommende Strahlung zum Bild gelangt. Bei den geringen Aperturen, die bis heute zur Vermeidung störender Öffnungsfehler der noch mäßig korrigierten magnetischen Linsen angewandt werden (etwa 1 : 10), gelangt aber nur ein Bruchteil der Beleuchtungsintensität zum endgültigen Bild. Dieser Wert ist abhängig von der Intensitätsverteilung hinter dem Objekt über die Streurichtungen. Selbst bei Verwendung der empfindlichsten Leuchtmaterialien bzw. Emulsionen ist also eine ganz erheblich intensive Objektdurchstrahlung notwendig, die ein nicht sehr gut gekühltes Objekt zerstört.

2. Verteilung der Gesamtvergrößerung.

Die Verteilung der Gesamtvergrößerung auf die (zwei) Einzelstufen, die beim Lichtmikroskop etwa 5 : 1 (z. B. Objektiv 100 zu Okular 20) beträgt, erfolgt beim EM besser gleichmäßig, da diese Verteilung bei gegebener Apparaturlänge zu den stärksten Vergrößerungen führt. Eine geringe Abweichung hiervon ergibt sich dadurch, daß die ausnutzbaren Brennweiten bei beiden Stufen nicht gleich groß sind. Die ausnutzbare Brennweite fällt bei der Projektionsstufe mit der kleinsten Brennweite, die optisch eingestellt werden kann, zusammen. Diese ist eine Funktion der Polschuhform, insbesondere des Polschuhdurchmessers und bei gleicher Polschuhform noch eine Funktion der Strahlspannung[1]). Der Gegenstand liegt bei kleinen Polschuhdurchmessern meist schon innerhalb der Polschuhe. Während das Objekt der zweiten Stufe (Zwischenbild) leicht in

[1]) Vgl. Anm. 2, S. 581.

die Polschuhe verlegt werden kann, ist dies bei der ersten Stufe nicht möglich, mindestens dann nicht, wenn ein quer zur optischen Achse beweglicher Objektträger Verwendung finden soll, bei dem nicht auch noch eine axiale Verstellmöglichkeit vorgesehen ist. Da also aus konstruktiven Gründen die kleinste Objektivbrennweite doch nicht ausgenutzt werden kann, ist die erste Vergrößerung noch etwas schwächer als die Projektionsvergrößerung bei sogar ein wenig größerer Strahllänge. Die günstigsten Einzelvergrößerungen β_1 und β_2, sowie die entsprechenden Teillängen l_1 und l_2 ergeben sich für maximale Endvergrößerung $\beta = \beta_1 \cdot \beta_2$ bei den ausnutzbaren Brennweiten von Objektiv- und Projektionsspule f_1 und f_2 und der Gesamtstrahllänge von Objekt zum Bild $l = l_1 + l_2$ zu

$$\left.\begin{aligned} \beta_1 &= \frac{l-(f_1+f_2)}{2f_1}, \qquad \beta_2 = \frac{l-(f_1+f_2)}{2f_2}, \\ l_1 &= \frac{l+f_1-f_2}{2}, \qquad l_2 = \frac{l-f_1+f_2}{2}. \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

3. Bildeinstellung.

Die optische Einstellung erfolgt zweckmäßig zunächst auf das Blindobjekt und so, daß bei stromloser Kondensorspule (geringe Objektbeleuchtung) mit der Objektivspule das Zwischenbild des Objekts auf dem vor dem ersten Projektionspolschuh liegenden Leuchtschirm entworfen wird (Grobeinstellung). Nur ein kleiner Ausschnitt dieses Bildes gelangt durch die zentrale Öffnung im Zwischenbildschirm hindurch und damit zur zweiten Vergrößerung. Der durch diese Bohrung bestimmte Teilstrahl hat zwischen Lochschirm und Projektionslinse wegen der gegen die Strahllänge kleinen Öffnungen von Objektiv und Zwischenbildblende praktisch konstanten und bekannten Durchmesser[1]). Man stellt nun den Projektionsspulenstrom einfach so ein, daß der Bildbegrenzungskreis am größten wird. Damit ist automatisch auch die kleinste Brennweite dieser Stufe eingestellt. Durch Ausmessung auf dem Meßschirm wird die Vergrößerung der Projektionsstufe festgestellt. Die Brennebene fällt dann im allgemeinen nicht mit dem Zwischenbildschirm zusammen, so daß die Gesamteinstellung noch nicht scharf ist. Nach Vorklappen des Untersuchungsobjektes und vorsichtiger Steigerung der Beleuchtung durch Erregung der Kondensorspule erfolgt die Scharfeinstellung durch Feinregulierung des Objektivspulenstroms, wodurch das Zwischenbild genau in die vorher eingestellte Brennebene

[1]) Während beim Objektiv zur Ausblendung eine Mittelpunktsblende vorhanden sein muß, genügt es aus diesem Grunde bei der Projektionslinse, die Öffnung des Zwischenbildschirms entsprechend klein zu machen (etwa $^1/_3$ des Polschuhdurchmessers).

der Projektionsspule verlegt wird, d. h. also meist etwas hinter den Zwischenbildschirm. Diese Feinregulierung kann durch einen zweiten zur Spule parallelen Widerstand erfolgen und ist nur bei dem Objektiv notwendig. Beobachtet wird dabei das Endbild; das Bild auf der Zwischenbildblende ist dann im allgemeinen unscharf. Die Ausmessung des Zwischenbildes ergibt die erste Teilvergrößerung.

Die Bildeinstellung ist vom Grad der Beleuchtung (Kondensorspule) unabhängig; dagegen ist die erreichbare Bildschärfe, sowie der Kontrastreichtum wesentlich von der Art der Objektbeleuchtung abhängig. Am günstigsten ist, wie wir weiter unten sehen werden, die Objektdurchstrahlung mit möglichst wenig divergent einfallenden Strahlen. Daher ist die Bildschärfe leider gerade bei maximaler Beleuchtung (Kathodenbild auf Objekt) nicht groß, wegen der dann großen Apertur der einfallenden Strahlung. Besser ist infolgedessen die Beleuchtung bei etwas größerer Brennweite der Kondensorspule. Aus dem gleichen Grund wird man mit entsprechend größerem Strahlstrom das Objekt beleuchten. Ferner ist es deshalb nicht gleichgültig, welcher Teil des Kathodenbildes auf das Objekt fällt. In unserem Falle der kalten Kathode scheint die Beleuchtung mit dem Kraterrand vorteilhafter als mit dem intensiveren Kraterzentrum. Dieselbe Erscheinung ist für die Forderung nach möglichst guter Richtstrahlung in der Entladungsröhre verantwortlich.

Bei der Bildeinstellung macht sich die Verbiegung der optischen Achse durch das Erdfeld unangenehm bemerkbar. Da eine Orientierung der Mikroskopachse in Richtung des Erdfeldes konstruktiv und beim Arbeiten mit der Apparatur Nachteile hat, bleibt die Kompensationsspule als Gegenmittel. Sie braucht praktisch kein homogenes Feld (Helmholtzsche Doppelspule) zu erzeugen, so daß auch eine einfache längliche Spule in größerer, nicht störender Entfernung, mit ihrer Wicklungsebene parallel zur Mikroskopachse aufgestellt, genügt. Der Strahlquerschnitt, dessen optische Sauberkeit erhalten bleiben muß, ist ja bis zum Zwischenbild, bis zu dem auch die Richtungskorrektion hauptsächlich erwünscht ist, noch nicht sehr groß. Man kann indessen, mindestens bei nicht zu langer Apparatur ($< 1{,}5$ m) und beim Arbeiten mit höheren Spannungen (> 40 kV) auch ganz auf die Spule verzichten und die Strahllage einfach durch einen Stahlmagneten von Hand kompensieren. Man benutzt dieses Mittel doch schon zur Ablenkung des Zwischenbildes über der Bohrung, um andere Teile des Objektes im Endbild zu beobachten. Insofern ist auch Eisen als Material für die Mikroskopröhre zur Abschirmung des Erdfeldes nicht zu empfehlen.

4. Objektstärke und Strahlspannung

müssen aufeinander abgestimmt sein. Ein wesentlicher Geschwindigkeitsverlust darf im Objekt nicht eintreten, um die ursprünglich homogene Strahlgeschwindigkeit nicht durch ungleich große Verluste zu zerstören. Damit befinden wir uns immer auch im Gebiet relativ kleiner Absorption, was für die Wärmeabfuhr vom Objekt günstig ist. Dickere Objekte verlangen schnellere Strahlung, um so schnellere, je größer ihr spezifisches Gewicht ist. Für 60 kV ist etwa 1 μ Al das obere Grenzgebiet. Besser ist es, die Objektstärken möglichst gering zu wählen, soweit dies mit Rücksicht auf deren Wärmeempfindlichkeit zulässig ist. Die Helligkeitsunterschiede der einzelnen Bildpunkte ergeben sich einerseits aus verschieden starker Absorption der einzelnen Objektstellen (Massendicke). Wegen der an sich kleinen Absorption sind Absorptionsunterschiede praktisch von geringem Einfluß auf die Bildkontraste. Dagegen ist bei relativ zur Strahlspannung sehr dünnen Objekten trotz praktisch konstanter durchsetzender Strahlstromdichte die Bildhelligkeit deswegen stark verschieden, weil die einzelnen Objektstellen mit entsprechend ihrer Massendicke verschiedener Apertur (Intensitätsverteilung auf die Streuwinkel) strahlen, so daß bei genügend kleinen Spulenöffnungen verschieden große Ströme von den Objektpunkten auszugehen scheinen bzw. in das Bild gelangen. Man könnte im Grenzfall von Absorptions- und Diffusionsbildern sprechen, doch überwiegt in ihrer Wirkung meist die Diffusionserscheinung. Wegen der großen Bedeutung dieser Erscheinung für das Zustandekommen der Bildkontraste hängt der Kontrastreichtum der Bilder so wesentlich von der Apertur der einfallenden Objektstrahlung (Brennweite der Kondensorspule) ab.

5. Ergebnisse und Aussichten.

Die folgenden Aufnahmen (in $^7/_{10}$ nat. Größe) sollen die erheblich gesteigerte optische Leistungsfähigkeit der neuen Apparatur zeigen, ohne näheres Eingehen auf die Frage der Bilddeutung. Die Bilder durchstrahlter Objekte im EM wird man ebenso „lesen" lernen müssen, wie die Emissionsbilder von Kathoden. Da die vorliegende Arbeit das EM selbst weiter entwickeln und die erreichte Güte der Linsen feststellen sollte, waren die Objekte in erster Linie in der Richtung von Interesse, ob sie genügend kleine Einzelheiten aufwiesen. Solche können bei Folien kleinste Löcher und Risse sein, die meist erst durch die Wärmewirkung der Bestrahlung entstehen. Noch besser und eindeutiger kann die Linsengüte aus der Abbildung von Kanten geschlossen werden. Dazu soll aber die Kante in Richtung der optischen Achse eine möglichst geringe Ausdehnung besitzen, um Bildstörungen infolge von

Reflexionserscheinungen an den Kanten herabzusetzen. Auch hier bewähren sich daher dünne Folien[1]). Zu beachten ist dabei natürlich, daß die im Gesichtsfeld liegende Kantenstrecke möglichst in einer Ebene liegt.

Erscheint eine solche Kante im ganzen Bildfeld scharf gegen die (helle) Umgebung begrenzt, so hat die Linse innerhalb des beaufschlagten Gebietes keine Öffnungsfehler und zeigt auch innerhalb des sichtbaren Gegenstandsfeldes keine astigmatischen oder sonstigen Erscheinungen. Gleichmäßige Unschärfe deutet auf Öffnungsfehler, Schärfe in der Mitte bei Randunschärfe auf Astigmatismus usw. Erst eine einwandfrei abgebildete Kante gibt uns das Recht, auch andere Bildeinzelheiten, die dasselbe optische System innerhalb des gleichen Bildfeldes zeigt, als getreue Abbildung zu werten.

Fig. 10. Baumwollgespinst, verkohlt, Vergrößerung 8000fach.

Aus der Zone z des Übergangs von dunkel zu hell an einer abgebildeten Kante wurde die noch aufgelöste Strecke Δl bestimmt nach

$$\Delta l = \frac{2z}{\beta}, \tag{2}$$

wobei β die gemessene Gesamtvergrößerung ist. In Fig. 10 (Strahlspannung 75000 Volt) beträgt $z = 0{,}02$ cm, also

$$\Delta l = \frac{2 \cdot 0{,}02}{8000} = 5 \times 10^{-6}\,\text{cm}\ ^{2}),$$

d. i. fast das Zehnfache des maximalen Auflösungsvermögens des Lichtmikroskops. An seiner dünnsten sichtbaren Stelle ist der Faden $3 \cdot 10^{-5}$ cm

[1]) B. v. Borries u. E. Ruska, ZS. f. Phys. **83**, 187. 1933. — [2]) Praktisch wird man auch noch zwei Punkte im Abstand z/β als getrennt wahrnehmen, so daß sich eine doppelt so hohe Auflösung ergibt.

stark, er wäre im Lichtmikroskop gerade unterhalb der Grenze der Sichtbarkeit. Eine „numerische Apertur" A_n der verwandten Objektivlinse kann gemäß

$$A_n = \frac{\lambda}{\Delta l} \tag{3}$$

bei

$$\lambda = \sqrt{\frac{150}{U}} \cdot 10^{-8}\,\text{cm} \quad (U = \text{Strahlspannung in Volt}) \tag{4}$$

zu

$$A_n = \frac{0{,}45 \cdot 10^{-9}\,\text{cm}}{0{,}5 \cdot 10^{-5}\,\text{cm}} \approx 10^{-4}$$

berechnet werden, wie ersichtlich, ein gegenüber dem geometrischen Öffnungsverhältnis von etwa 1 : 12 ($f_{\text{Obj.}} = 0{,}6$ cm; $d_{\text{Obj.}} = 0{,}05$ cm) sehr kleiner Wert.

Die Verringerung von Öffnungsfehlern durch systematische Untersuchungen von Polschuhformen und Polschuhmaterial ist beim augenblicklichen Stand die dringendste Forderung als *einer* der Wege zur Steigerung der Bildschärfe. In den Testaufnahmen dieser Arbeit werden erst Intervalle aufgelöst, welche noch um drei Größenordnungen über denen liegen, die dem theoretischen Auflösungsvermögen entsprechen. Es ist unwahrscheinlich, daß für dieses geringe Auflösungsvermögen allein Öffnungsfehler der Spulen verantwortlich sind. Die ausgedehnten Randübergänge können unter Umständen tatsächlich durch die Objekte vorgegeben sein und durch eine rasche Diffusionsabnahme in unmittelbarer Nähe des Randes erklärt werden. Darauf deutet jedenfalls der Umstand, daß Bilder dünnerer Objektstellen bei geringeren Kontrasten randschärfer waren. Entsprechende Untersuchungen müssen daher mit extrem dünnen Objektfolien vorgenommen werden. Rasche periodische Schwankungen von Strahlspannung und Spulenströmen können natürlich ebenfalls zu Bildunschärfen führen. Dies gilt bei den starken Vergrößerungen auch dann, wenn die Schwankungen sehr gering sind. Bei den Aufnahmen betrug die Beruhigungskapazität parallel zur Spannungsquelle (Zweiweggleichrichtung) und Entladerohr 30000 cm bei Röhrenströmen von etwa 1 mA. Die Spulen wurden aus Akkumulatoren gespeist. Eine weitere Quelle der Bildunschärfe könnte noch in den oben erwähnten mechanischen Apparaturschwankungen (Siedestöße der Hg-Pumpe, Wasserkühlung des Entladungsrohres und der Spulen) liegen. Auch hier genügen wegen der starken Vergrößerungen sehr geringe Amplituden. Prüfversuche sprachen indessen gegen diese letzte Möglichkeit.

Die angezogene Fig. 10 zeigt eine durch Verkohlung (Erhitzung durch den Strahl bei Abwesenheit von Luftsauerstoff) äußerst dünn

Fig. 11. Baumwollgespinst, verkohlt, Vergrößerung 8000fach.

gewordene Baumwollfaser von der ursprünglichen Stärke 5 μ. Durch die Verkohlung solcher feinen Fasern (es wurden noch Kunst- und Acetatseide untersucht) konnten die zur Demonstration des erreichten Auflösungsvermögens geeignetsten Objekte erhalten werden[1]). Die fortschreitende Verkohlung wurde im Zwischenbild (Vergrößerung 85fach) beobachtet und entsprechend die Bestrahlungsintensität durch Röhrenstrom und Kondensorspule geregelt. Fig. 11 zeigt eine andere Stelle des gleichen Baumwollfadens; Fig. 12 eine Aluminiumfolie, die durch die starke Bestrahlung im Laufe von etwa 1 bis 2 Stunden erheblich zerstört worden war. Noch stärker (etwa 12000fach) vergrößerte Elektronenbilder geben die Fig. 13a und 13b (Baumwollfasern) und Fig. 14a und 14b (Goldfolien) wieder. Sämtliche Leuchtschirmbilder wurden in $^7/_8$ der natürlichen Größe aufgenommen.

Fig. 12. 0,8 μ Al-Folie, Vergrößerung 7800fach.

[1]) Auf die Eignung derartiger Präparate wurde ich von Prof. Dr. K. Hess (Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem) hingewiesen. Ihm und Herrn Dr. Drogus danke ich auch für die Überlassung der Versuchsproben.

Zusammenfassend läßt sich zum Problem stärkster elektronenoptischer Vergrößerungen nach den bisherigen Erfahrungen folgendes sagen: Wird der Kathodenkrater eines Gasentladungsrohres selbst bei nur 2 Milliamp.

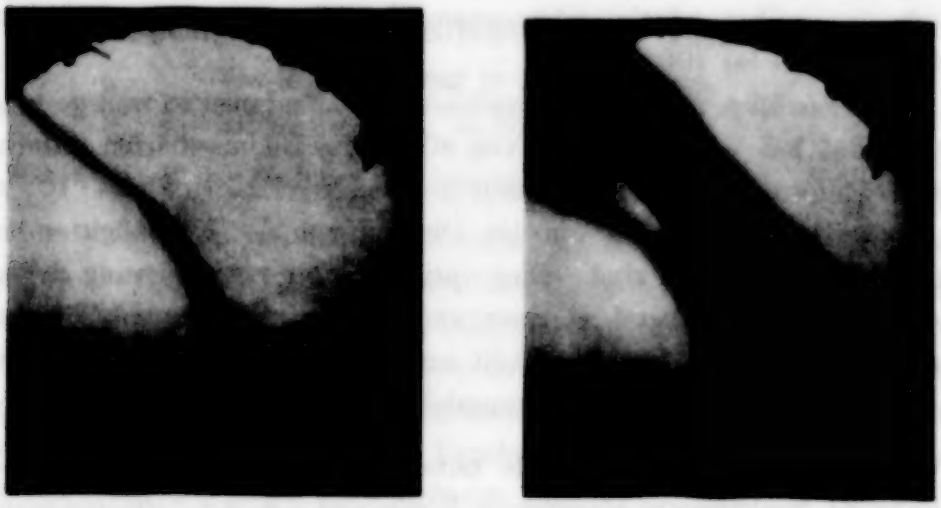


Fig. 13 a und b. Baumwollgespinst, verkohlt, Vergrößerung 12100fach.

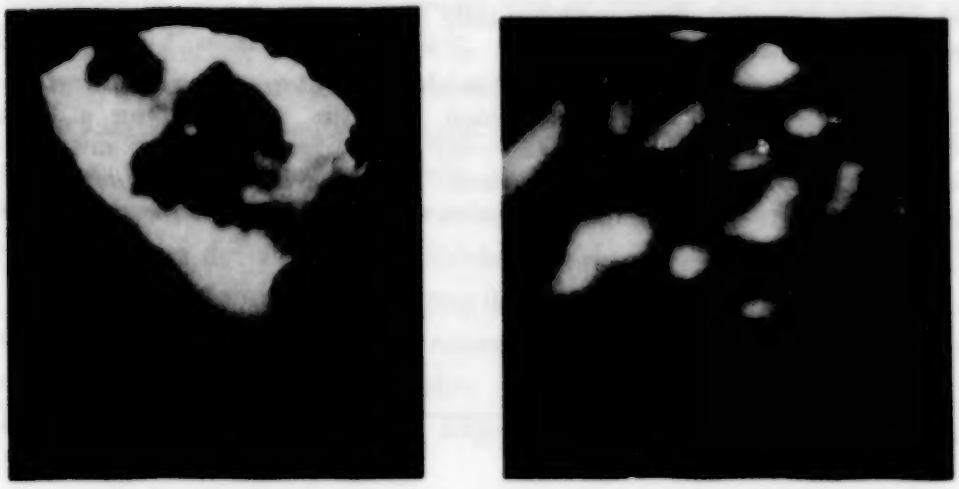


Fig. 14 a. 0,6 μ Au-Folie, Vergrößerung 11400fach.

Fig. 14 b. 0,6 μ Au-Folie, Vergrößerung 12200fach.

Strahlstrom durch eine Sammeloptik in natürlicher Größe auf eine offene Objektblende abgebildet, so ist das Leuchtschirmbild bei den heute empfindlichsten Materialien noch bis zu Vergrößerungen von ungefähr 50000 noch eben beobachtbar bzw. aufnehmbar.

Stärker begrenzt scheint die erreichbare Vergrößerung durch die maximale Energiedichte, die die verschiedenen Arten von Objekten selbst bei intensivster Kühlung eben noch schadlos aushalten. Hier dürften bei Metallfolien allenfalls noch Werte von 30000 bis 40000 zu erreichen sein, jedoch bei selbst relativ wärmeunempfindlichen *organischen* Objekten höchstens 8000 bis 10000[1]).

Die *Bildschärfe* muß durch verschiedene Maßnahmen so weit gesteigert werden, daß bei Vergrößerungen von 50000 die Bildunschärfen unterhalb $^1/_{10}$ mm bleiben. Damit ergäben sich Auflösungsvermögen von $4 \cdot 10^{-7}$ cm, das sind Abmessungen, die von den Dimensionen der Kristallgitter nicht mehr allzuweit entfernt sind. Eine optische Weitervergrößerung der aufgenommenen entsprechend geringer vergrößerten Elektronenbilder kann natürlich die Intensitätsschwierigkeit mildern, sie ist jedoch nur sinnvoll bei außerordentlich *scharfen* Ausgangsbildern.

Die vorliegende Arbeit wurde unterstützt von der Gesellschaft der Freunde der Technischen Hochschule Berlin und von der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft. Hierfür möchte ich beiden Stellen meinen besten Dank aussprechen. Herrn Prof. A. Matthias danke ich für die Ermöglichung und Unterstützung der Arbeit, Herrn Dr.-Ing. M. Freundlich bin ich für vielfache experimentelle Hilfe zu Dank verpflichtet.

[1]) Zur besseren Sichtbarmachung solcher Objekte — man denke etwa an Nervenfibrillen mit ihrer äußerst feinen Struktur — wird man u. U. dem Problem angepaßte „Färbungs"-Methoden, z. B. Imprägnierung mit Metallsalzen (Versilberung) entwickeln müssen, ähnlich wie solche in der üblichen histologischen Technik auch schon beim normalen Mikroskopieren gebräuchlich sind.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, chemisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

Überprüfung der Halbwertszeit von RaD[1]).

Von **Ernst Walling** in Berlin-Dahlem.

(Eingegangen am 15. Dezember 1933.)

Die Halbwertszeit des Radium D wurde auf indirektem Wege neu bestimmt.

Vor einigen Jahren haben E. v. Schweidler[2]) und M. Curie mit I. Joliot-Curie[3]) die Resultate ihrer über 15 bzw. 16 Jahre ausgedehnten direkten Abfallsmessungen von RaD-Präparaten veröffentlicht.

Die Genauigkeit der Abfallskurve der Pariser Forscherinnen war leider durch einen relativ hohen Radiumgehalt ihres Radium D-Präparats beeinträchtigt. Immerhin ließ das Ergebnis (T = 19,5 Jahre) nach einer entsprechenden Korrektur den sicheren Schluß zu, daß die Halbwertszeit des Radium D erheblich höher sein müsse, als bis dahin angenommen worden war (T = etwa 16 Jahre).

v. Schweidler verfolgte den zeitlichen Abfall von insgesamt vier Einzelpräparaten und erhielt bei seinen viel genaueren Beobachtungen als mittleren Wert T = 22,1 Jahre $\pm$ 2%. Auch diese sehr sorgfältigen Messungen bedürfen indessen einer Überprüfung auf einem anderen Wege. Bei zeitlich so ausgedehnten Beobachtungen kann sich, was auch v. Schweidler betont, eine unbemerkte Fehlerquelle immer wieder einschleichen, sei es durch die Inkonstanz der Meßapparatur, sei es durch eine langsam einhergehende Änderung der Präparate. Solche Überlegungen veranlaßten denn auch I. Joliot-Curie[4]) zur Bestätigung ihrer oben erwähnten Resultate eine indirekte Halbwertszeitbestimmung auszuführen. Sie fand dabei T = 23,3, 24 und 22,7 Jahre, im Mittel 23 Jahre $\pm$ 4%.

Das Prinzip ihrer auch schon früher angewandten Methode besteht in folgendem.

Man schließt eine genau bekannte Menge Radon zu einem gegebenen Zeitpunkt ein und läßt es vollständig zerfallen. Die Langlebigkeit des

---

[1]) Literatur über ältere Arbeiten vgl. St. Meyer u. E. v. Schweidler, Radioaktivität, 2. Aufl., S. 444, Leipzig, B. G. Teubner, 1927. — [2]) E. v. Schweidler, Wien. Ber. **138** [2a], 743, 1929. — [3]) M. Curie u. I. Joliot-Curie, Journ. de phys. (6) **10**, 385, 1929. — [4]) I. Joliot-Curie, ebenda (6) **10**, 388, 1929.

Radium D erlaubt anzunehmen, daß die Zahl der gebildeten Radium D-Atome nach dem vollständigen Zerfall des Radons gleich ist der Zahl der eingeschlossenen Radonatome. Nach der Zerfallstheorie sind aber bei gleicher Zahl von Atomen zweier radioaktiver Atomarten ihre Strahlungsintensitäten umgekehrt proportional den Halbwertszeiten. Die bekannte Halbwertszeit des Radons, die Intensitäten des eingeschlossenen Radons und des daraus gebildeten Radium D liefern daher alle Daten zur Berechnung der unbekannten Halbwertszeit des Radium D.

Experimentell läßt sich die Radonmenge direkt aus dem Vergleich mit einem Radiumstandard in Millicurie bestimmen. Die Bestimmung der Radium D-Intensität bildet dagegen einige Schwierigkeiten und birgt die größten Fehlermöglichkeiten dieser Art von Bestimmungen in sich. Hierin unterscheiden sich darum auch methodisch die einzelnen indirekten Halbwertszeitbestimmungen. I. Joliot-Curie wählte dazu die Messung der Poloniummenge in Millicurie, die in einer gegebenen Zeit in dem aus dem Radon gebildeten Radium D entsteht.

Im hiesigen Institut war schon vor einiger Zeit für andere Zwecke eine relativ sehr genaue Eichung von Radium E-Präparaten in Radiumäquivalenten (= Curieeinheiten) vorgenommen worden, die die Eichung von Radium D in sich schloß[1]). Es bot sich daher die Möglichkeit, die Halbwertszeit des Radium D mit größerer Genauigkeit zu bestimmen, als es durch andere indirekte Methoden möglich war.

Kurz sei erwähnt, daß für diese Eichung das gesamte Radium D plus Radium E aus einer Pechblende bestimmten Radiumgehalts und darum bekannter Strahlungsintensität gemessen wurde. Zur Messung gelangten dabei die durchdringenden β-Strahlen des Radium E. Liegt nun das aus dem Radon gebildete Radium D in der gleichen Form vor wie das Radium D aus der Pechblende (mit inaktivem Blei als Sulfid ausgefällt und in wechselnden Mengen auf Al-Folien aufgestrichen), so läßt sich eine Genauigkeit der Eichung von etwa $1^1/_2\,\%$ erzielen. Zur selbstverständlich erforderlichen Kontrolle dienten Messungen eines Uranoxydstandards.

Die Eichung der Radonröhrchen[2]) wurde einmal nach etwa 24 Stunden und ein zweites Mal nach rund einer Woche mit zwei vorhandenen Radium-

---

[1]) E. Walling, ZS. f. phys. Chem. (B) **7**, 74, 1930. — [2]) Für die Herstellung der Radonröhrchen habe ich Dr. O. Werner zu danken. Er unterzog sich der Mühe, dabei insbesondere auf die Vermeidung einer Infektion der Radonröhrchen zu achten, die entstehen könnte durch das als Sperrflüssigkeit in der Emanationsapparatur verwendete und darum Ra D-haltige Quecksilber.

standardröhrchen vorgenommen. Zurückextrapoliert wurde mit einer Halbwertszeit des Radons $T = 3{,}825$ Tage. Berücksichtigt wurde auch, daß es sich hier um ein „laufendes" und nicht „dauerndes" Gleichgewicht handelt, wozu die extrapolierten Werte um 0,9% erhöht werden mußten.

Für die Bestimmung dienten insgesamt drei Einzelversuche.

Versuch 1. Das Radonröhrchen enthielt nach der Extrapolation auf Null im Mittel aus den zwei Meßreihen 37,9 Millicurie. Nach fast 2 Monaten wurde das Röhrchen unter Salpetersäure zerstört und mit mehrmals erneuerten Mengen längere Zeit in der Hitze behandelt. Es zeigte sich, daß auf diesem Wege auch nach tagelangem Behandeln immer noch etwa 5% der roh geschätzten Radium E-Aktivität bei den Glassplittern zurückblieben. Zum Schluß wurden die Glassplitter mit einigen zehntel Milligramm Blei versetzt und in Flußsäure gelöst. Der zur Trockne eingedampfte Rückstand wurde nach mehrmaligem Eindampfen mit Salzsäure gelöst und gemeinsam mit der Hauptmenge Radium D verarbeitet. Von den vorher filtrierten Lösungen[1]) wurde zweimal genau $^1/_{20}$ abpipettiert und mit so viel Blei versetzt, daß die gemessene Radium E-Aktivität pro Milligramm Substanz ungefähr der Aktivität des (mit Uranblei vermengten) Radium (D + E) aus der Pechblende entsprach. Das Blei wurde in sehr schwach saurer Lösung als Sulfid gefällt, bei 125 bis 130° getrocknet und gewogen. Aliquote Mengen des Bleisulfids wurden in wachsenden Schichtdicken auf Aluminiumfolien aufgestrichen und gemessen. Die endgültigen Messungen wurden etwa 4 Monate nach dem Einschließen des Radons vorgenommen, ein Zeitraum, der ungefähr auch bei den Messungen des Radium (D + E) aus der Pechblende eingehalten worden war. Dadurch erübrigte sich eine Zeitkorrektur. Zur Kontrolle wurde das Radium (D + E) einerseits unmittelbar nach dem Aufstreichen des PbS gemessen, andererseits zur definitiven Auswertung noch mehrmals zu verschiedenen Zeiten. Für das gesamte Radium (D + E) wurde eine Aktivität von 5445 willk. Einheiten übereinstimmend bei beiden Meßreihen gefunden. Einem Millicurie entsprachen $3{,}05 \cdot 10^5$ willk. Einheiten[2]). Es lagen also 0,0179 Millicurie Radium D vor. Die Halbwertszeit des Radons wurde mit 3,825 Tagen eingesetzt. Aus diesen Daten folgt die Halbwertszeit des Radium D $T = 22{,}2$ Jahre.

Versuch 2. Radon zur Zeit Null im Mittel aus den zwei Meßreihen 61,6 Millicurie. Der Arbeitsgang war im wesentlichen der gleiche wie bei 1.

---

[1]) Die Aktivität des benutzten Filterchens war vernachlässigbar klein. — [2]) l. c. S. 77.

Die gesamte Radium (D + E)-Aktivität war 8753 willk. Einheiten, entsprechend 0,0287 Millicurie. Daraus folgt die Halbwertszeit $T = 22{,}5$ Jahre.

Versuch 3. Radon zur Zeit Null im Mittel 235,8 Millicurie. Der Arbeitsgang blieb unverändert. Gesamtaktivität des Radium (D + E) 34010 willk. Einheiten, entsprechend 0,1115 Millicurie. Die Halbwertszeit daraus ist $T = 22{,}2$ Jahre.

Zusammenfassung.

Der Vergleich der Strahlungsintensitäten von Radon und dem daraus gebildeten Radium D (gemessen mittels Radium E) lieferte bei drei Versuchen 22,2, 22,5, 22,2 Jahre. Im Mittel ergeben sich hieraus 22,3 Jahre, ein Wert, dem eine Genauigkeit von $\pm 2\%$ zugeschrieben werden darf. Die gute Übereinstimmung dieses Wertes mit dem aus den direkten Abfallsmessungen v. Schweidlers berechtigt zur Annahme, daß die Halbwertszeit des Radium D zur Zeit auf 1% genau bekannt ist.

Das Bogenspektrum des Radiums.

Von **Ebbe Rasmussen**[1]), zur Zeit in Berlin-Charlottenburg.

(Eingegangen am 16. Dezember 1933.)

Das Bogenspektrum des Radiums wurde im Gebiet von 10000 bis 3000 Å photographiert und ausgemessen. Eine vorläufige Analyse umfaßte die meisten starken Linien und gestattete, die wichtigsten Terme festzulegen. Durch eine Bergmann-Serie konnten die Absolutwerte der Terme bestimmt werden. Der Grundterm wurde zu 41949,69 cm^{-1} bestimmt, was einem Ionisierungspotential von 5,176 Volt entspricht.

Im Gegensatz zu den Bogenspektren der Erdalkalien Ca, Sr und Ba ist das Bogenspektrum des Radiums bisher nicht analysiert worden. Ein Wellenlängenmaterial lag zwar durch die Messungen von Runge und Precht[2]) sowie von Exner und Haschek[3]) vor, aber alle Versuche, Gesetzmäßigkeiten zu finden, waren bisher erfolglos.

Vor kurzem wurde eine Arbeit über das Funkenspektrum des Radiums[4]) veröffentlicht, in der es gelungen war, durch Verwendung der Paschenschen Hohlkathode eine ziemlich vollständige Analyse dieses Spektrums zu geben. Die übrigbleibenden Linien dürften dann alle Bogenlinien sein. Obwohl die Leistungsfähigkeit der Hohlkathode für Bogenspektren kleiner als für Funkenspektren ist, wurde es doch versucht, durch weitere Aufnahmen mit dieser Lichtquelle auch das Bogenspektrum zu analysieren.

Weil erfahrungsgemäß die Analyse eines Spektrums von einem schweren Element immer Schwierigkeiten macht wegen der großen Multiplettaufspaltungen, wurde großes Gewicht darauf gelegt, möglichst genaue Wellenlängenmessungen durchzuführen. Deswegen wurden nur Gitteraufnahmen verwendet, und zwar Aufnahmen mit einem 4 m-Rowland-Gitter in der Paschen-Aufstellung mit einer Dispersion 4,4 Å/mm.

Für eine Gitteraufnahme mit 8 bis 12 Stunden Belichtungszeit waren etwa 2 mg $RaCl_2$ in der Hohlkathode erforderlich, um eine genügend große Intensität während der ganzen Exponierung aufrecht zu erhalten. Die Stromstärke betrug dann etwa 1000 bis 1500 mA. Es wurden mehrere solche Aufnahmen gemacht sowohl im Rot von 10000 bis 6000 Å wie im kurzwelligen Gebiet von 6000 bis 3000 Å. Die im Rot und Ultrarot verwendeten Platten waren Agfa Superpan, Agfa 730, Agfa 810, Agfa 855 und ferner die neuen Agfa 960 abwechselnd mit Kodak Xenocyaninplatten. Alle Platten wurden in einer 4%igen Ammoniaklösung übersensibilisiert.

---

[1]) Rockefeller Foundation Fellow. — [2]) C. Runge u. J. Precht, Ann. d. Phys. **14**, 418, 1904; Ber. Berl. Akad. 1904, S. 417. — [3]) F. Exner u. E. Haschek, Wien. Ber. **120**, 967, 1911. — [4]) E. Rasmussen, ZS. f. Phys. **86**, 24, 1933.

Während das frühere Linienmaterial nur bis 6500 Å reichte, zeigten die Aufnahmen im Ultrarot Linien bis 10000 Å, und darunter sehr starke Linien, welche für die Analyse entscheidend waren. Die Aufnahmen im Sichtbaren stimmten ziemlich überein mit der von Runge und Precht angegebenen Tabelle, welche mehr Linien enthält als die Tabelle von Exner und Haschek. Die starke Linie 5400 zeigte sich doppelt und ebenso die starke Linie 5660, deren langwellige Komponente schon als Funkenlinie gedeutet worden ist. Die Meßgenauigkeit betrug etwa 0,01 bis 0,02 Å für die stärkeren Linien, während für schwächere Linien, die nur auf einer Aufnahme gemessen sind, mit einer Unsicherheit von etwa 0,05 Å zu rechnen ist. Die Messungen zeigten gute Übereinstimmung mit den früheren Messungen und besonders mit denen von Exner und Haschek, obwohl diese durchschnittlich 0,04 Å höhere Werte zeigen.

Das gesamte Linienmaterial ist in der Tabelle 1 zusammengestellt, welche rund 100 Linien mit den geschätzten Intensitäten umfaßt. Die Zugehörigkeit der schwächeren ungedeuteten Linien zum Radiumspektrum ist dadurch gesichert, daß die Linien dasselbe Aussehen wie die übrigen Ra-Linien hatten und nicht als andere Linien gedeutet werden konnten.

Die Analyse wurde durch Aufsuchen von konstanten Differenzen eingeleitet. Eine Anzahl von stärkeren Linien im Sichtbaren konnte als Triplette mit den Teilaufspaltungen 278 und 713 cm^{-1} und Gesamtaufspaltung 991 cm^{-1} zusammengestellt werden. Eine Überschlagsrechnung unter Verwendung von Landés Formel deutete darauf hin, daß es sich um die Aufspaltung des tiefsten ^3D-Terms handelte, wonach die betreffende Liniengruppen als Kombinationen zwischen diesem D-Term und den verschobenen $3\,d\,3\,p$-Termen aufzufassen sind.

Ferner wurde eine Serie gefunden, in welcher der Grenzterm die eben genannten Aufspaltungen zeigte, während die Wasserstoffähnlichkeit der Laufterme auf F-Terme deutete, es sich also um die Bergmann-Serie handelte. Diese Bergmann-Serie, die zur Grenzbestimmung benutzt wurde, ist in der Tabelle 2 wiedergegeben. Die effektiven Quantenzahlen sind unter Verwendung der Rydberg-Konstante $R_{Ra} = 109736{,}84\ cm^{-1}$ berechnet worden.

Nachdem der Term $3\,^3D_{123}$ durch die Bergmann-Serie berechnet worden war, konnten die eben genannten verschobenen Terme in absoluten Werten angegeben werden. In der Tabelle 3 sind alle die betreffenden Kombinationen und die daraus berechneten Terme mitgeteilt.

Außerdem ist versucht, diese Terme als Triplette und Singulette zu deuten unter besonderer Berücksichtigung der Intensitäten und unter Benutzung der entsprechenden Terme im Ba-Spektrum als Vergleichsmaterial.

Tabelle 1.

I	λ	ν	Kombination	Bemerkungen
5	9932,21	10 065,50	$2\,^3P_2 - 2\,^3S_1$	
2	9094,80	10 992,28		
4	8693,94	11 499,11	$2\,^1P_1 - dd\,^1D_2$	
5	8335,07	11 994,21		
3	8269,03	12 090,00		
3	8248,70	12 119,79		
6	8177,31	12 225,60	$2\,^1P_1 - dd\,^3P_2$	
2	8019,25	12 466,58		
3	8005,13	12 488,56		
3	7896,43	12 660,47		
2	7877,08	12 691,57		
20	7838,12	12 754,66	$2\,^3P_1 - 2\,^3S_1$	
1	7836,09	12 757,96		
2	7565,49	13 214,31		
2	7499,87	13 329,90		
1	7468,21	13 386,41		
10	7310,27	13 675,62	$2\,^3P_0 - 2\,^3S_1$	
20	7225,16	13 836,72	$3\,^1D_2 - dp\,^1D_2$	
50	7141,21	13 999,38	$1\,^1S_0 - 2\,^3P_1$	
20	7118,50	14 044,04	$3\,^3D_2 - dp\,^3F_2$	
20	6980,22	14 322,25	$3\,^3D_1 - dp\,^3F_2$	
3	6903,1	14 482,26	$3\,^1D_2 - dp\,^3P_1$	
4	6758,2	14 792,76	$3\,^1D_2 - 10\,702{,}91$	
2	6653,33	15 025,92		
2	6645,95	15 042,61		
3	6599,47	15 148,55	$3\,^1D_2 - dp\,^3D_1$	
4	6585,41	15 180,90		
3	6545,93	15 272,46		
3	6532,08	15 304,84	$2\,^3P_2 - 4\,^3D_2$	
2	6528,92	15 312,25	$2\,^3P_2 - dd\,^3P_1$	
20	6487,32	15 410,44	$3\,^3D_3 - dp\,^3F_3$	
2	6474,47	15 441,02		Zugehörigkeit zu Ra nicht sicher.
20	6446,20	15 508,74	$2\,^3P_2 - 4\,^3D_3$	
3	6438,9	15 526,32	$2\,^3P_2 - dd\,^1D_2$	Messung gestört durch Ca-Linie.
10	6336,90	15 776,23	$3\,^1D_2 - 3\,^1P_1$	
30	6200,30	16 123,80	$3\,^3D_2 - dp\,^3F_3$	
5	6167,03	16 210,78	$3\,^3D_3 - dp\,^1D_2$	
3	6151,19	16 252,53	$2\,^3P_2 - dd\,^3P_2$	
5	5957,67	16 780,45		
2	5957,17	16 781,86		
2	5907,2	16 923,81	$3\,^3D_2 - dp\,^1D_2$	Von gelben He-Linien überstrahlt.
3	5823,49	17 167,08	$3\,^3D_3 - 10\,702{,}91$	
5	5811,58	17 202,26	$3\,^3D_1 - dp\,^1D_2$	
5	5795,78	17 249,16	$2\,^3P_1 - 4\,^3D_1$	
5	5778,28	17 301,40	$3\,^1D_2 - dp\,^3P_2$	
4	5755,45	17 370,03		
3	5690,16	17 569,34	$3\,^3D_2 - dp\,^3P_1$	
50	5660,81	17 660,43	$3\,^3D_3 - dp\,^3F_4$	
3	5620,47	17 787,18	$2\,^3P_2 - 3\,^3S_1$	
10	5616,66	17 799,25	$3\,^3D_3 - dp\,^3D_2$	
5	5601,5	17 847,42	$3\,^3D_1 - dp\,^3P_1$	Messung gestört durch Ca-Linie.
2	5591,15	17 880,46	$3\,^3D_2 - 10\,702{,}91$	
20	5555,85	17 994,06	$2\,^3P_1 - 4\,^3D_2$	
10	5553,57	18 001,45	$2\,^3P_1 - dd\,^3P_1$	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

I	λ	ν	Kombination	Bemerkungen
3	5544,25	18 031,71		
4	5505,50	18 158,62	$3\,^3D_1 - 10\,702{,}91$	
10	5501,98	18 170,24	$2\,^3P_0 - 4\,^3D_1$	
2	5497,83	18 183,95		
4	5488,32	18 215,46	$2\,^3P_1 - dd\,^1D_2$	
8	5482,13	18 236,03	$3\,^3D_2 - dp\,^3D_1$	
20	5406,81	18 490,07	$3\,^3D_3 - dp\,^3D_3$	
20	5400,23	18 512,60	$3\,^3D_2 - dp\,^3D_2$	
10	5399,80	18 514,07	$3\,^3D_1 - dp\,^3D_1$	
10	5320,29	18 790,75	$3\,^3D_1 - dp\,^3D_2$	
10	5283,28	18 922,39	$2\,^3P_0 - dd\,^3P_1$	
2	5277,91	18 941,64	$2\,^3P_1 - dd\,^3P_2$	
4	5263,96	18 991,83		
10	5205,93	19 203,53	$3\,^3D_2 - dp\,^3D_3$	
10	5097,56	19 611,78		
6	5081,03	19 675,58	$3\,^3D_3 - dp\,^3P_2$	
5	5041,56	19 829,62	$2\,^3P_2 - 5431{,}68$	
4	4982,03	20 066,56		
5	4971,77	20 107,96		
4	4903,24	20 389,00	$3\,^3D_2 - dp\,^3P_2$	
3	4882,28	20 476,53	$2\,^3P_1 - 3\,^3S_1$	
2	4862,27	20 560,80	$3\,^3D_3 - 4\,^3F_3$	
10	4856,07	20 587,05	$3\,^3D_3 - 4\,^3F_4$	
3	4837,27	20 667,06	$3\,^3D_1 - dp\,^3P_2$	
100	4825,91	20 715,71	$1\,^1S_0 - 2\,^1P_1$	
3	4803,11	20 814,04		
2	4740,07	21 090,86		
2	4701,97	21 261,75	$3\,^3D_2 - 4\,^3F_2$	
8	4699,28	21 273,92	$3\,^3D_2 - 4\,^3F_3$	
1	4672,19	21 397,27	$2\,^3P_0 - 3\,^3S_1$	
8	4641,29	21 539,73	$3\,^3D_1 - 4\,^3F_2$	
1	4444,47	22 493,57		
2	4426,35	22 585,65		
2	4366,30	22 896,27		
4	4305,00	23 222,29	$3\,^3D_3 - 5\,^3F_4$	
3	4265,12	23 439,43	$2\,^3P_0 - 5431{,}68$	
4	4177,98	23 928,29	$3\,^3D_2 - 5\,^3F_3$	
1	4054,07	24 659,63	$3\,^3D_3 - 6\,^3F_4$	
1	4010,30	24 928,77		
1	3941,02	25 366,99	$3\,^3D_2 - 6\,^3F_3$	
1	3916,74	25 524,23	$3\,^3D_3 - 7\,^3F_4$	
1	3812,0	26 225,5	$3\,^3D_2 - 7\,^3F_3$	
1	3772,0	26 503,6	$3\,^3D_1 - 7\,^3F_2$	
3	3771,57	26 506,66		
5	3101,80	32 230,02	$1\,^1S_0 - 3\,^1P_1$	

Die beiden größten Terme 14539 und 12459 wurden dann als $dp\,^3F_2$ und $dp\,^3F_3$ gedeutet. Der Term $dp\,^3F_4$ kann nur mit dem Term $3\,^3D_3$ kombinieren und ist also nur durch eine einzige Linie festzulegen. Wahrscheinlich kann die starke Linie 5660 als $3\,^3D_3 - dp\,^3F_4$ gedeutet werden, was einen Wert $dp\,^3F_4 = 10209{,}56$ gibt. Die verschobene Gruppe $dp\,^3D_{123}$ läßt sich einwandfrei aus den Termen 10347, 10070 und 9379 zusammenstellen.

Tabelle 2.

Bergmannserie. Grenzen: $\begin{cases} 3\,{}^3D_3 = 27870{,}00 \\ 3\,{}^3D_2 = 28583{,}38 \\ 3\,{}^3D_1 = 28861{,}50 \end{cases}$

m		4	5	6	7
D_3F_2	λ				
	ν				
	mF_2				
D_3F_3	λ	4 862,27			
	ν	20 560,80			
	mF_3	7 309,20			
D_3F_4	λ	4 856,07	4 305,00	4 054,07	3 916,74
	ν	20 587,05	23 222,29	24 659,63	25 524,23
	mF_4	7 282,95	4 647,71	3 210,37	2 345,77
D_2F_2	λ	4 701,97			
	ν	21 261,75			
	mF_2	7 321,63			
D_2F_3	λ	4 699,28	4 177,98	3 941,02	3 812,0
	ν	21 273,92	23 928,29	25 366,99	26 225,5
	mF_3	7 309,46	4 655,09	3 216,39	2 357,9
D_1F_2	λ	4 641,29			3 772,0
	ν	21 539,73			26 503,6
	mF_2	7 321,77			2 357,9
$m\,{}^3F_2$		7 321,70			2 357,9
$m\,{}^3F_3$		7 309,33	4 655,09	3 216,39	2 357,9
$m\,{}^3F_4$		7 282,95	4 647,71	3 210,37	2 345,77
$n^*\,(F_2)$		3,8714			6,822
$n^*\,(F_3)$		3,8747	4,8553	5,8411	6,822
$n^*\,(F_4)$		3,8817	4,8591	5,8465	6,8396

Dagegen sind die Deutungen $dp\,{}^3P_1 = 11014$ und $dp\,{}^3P_2 = 8194$ mehr zweifelhaft. Ein Term $dp\,{}^3P_0$ kann nur durch eine einzige Kombination $3\,{}^3D_1 - dp\,{}^3P_0$ bestimmt werden. Vielleicht kann die Linie 5957 als diese Kombination gedeutet werden, was einen Wert $dp\,{}^3P_0 = 12081{,}05$ geben würde. Nachdem der Term 11659 als $dp\,{}^1D_2$ gedeutet wurde, blieb noch ein Term 10702 mit $j = 2$ übrig, der nicht als verschobener Term gedeutet werden kann. Deshalb ist es möglich, daß dieser Term oder einer der anderen Terme mit $j = 2$, als unverschobener $3\,{}^3P_2$-Term gedeutet werden muß.

Wie aus der Tabelle 3 hervorgeht, kombinieren die verschobenen Terme nicht allein mit $3\,{}^3D_{123}$, sondern auch mit einem Term 25495,90, dessen Existenz durch die öfters vorkommende Differenz 3087 zwischen $3\,{}^3D_2$-

Kombinationen und langwelligeren Linien gefunden wurde. Dieser Term muß dann als der Singulettterm $3\,^1D_2$ aufgefaßt werden.

Nachdem ein großer Teil der Linien hierdurch verbraucht war, wurde versucht, in dem noch übrigen Linienmaterial wieder konstante Differenzen zu finden, um die Aufspaltungen des tiefsten $2\,^3P$-Terms zu finden. Es gelang dann Triplette festzustellen mit den Intervallen 921 und 2689 cm^{-1}, Gesamtaufspaltung also 3610 cm^{-1}, was gut mit Landés Formel für die Aufspaltungen des tiefsten $2\,^3P$-Terms übereinstimmt. Diese Liniengruppen sind in der Tabelle 4 zusammengestellt. Die Absolutwerte der Terme werden unten näher erörtert werden.

Das Triplett 9932 — 7838 — 7310 ist sowohl seiner Lage als auch seiner Intensitätsverhältnisse wegen ohne Zweifel als erstes Glied der II. Nebenserie aufzufassen, weiter das viel schwächere Triplett 5620 — 4882 — 4672 als zweites Glied dieser Serie. Größere Schwierigkeiten machte es, das erste Glied der I. Nebenserie aus den gefundenen Liniengruppen herauszusuchen, weil der dadurch gebildete Term $4\,^3D$ anomale Aufspaltungen zeigte. Die Wahrscheinlichkeit spricht jedoch für die angeführte Deutung, welche durch die Deutung der nur in der Tabelle 1 angeführten Linie 6446 als $2\,^3P_2 - 4\,^3D_3$ zu vervollständigen ist, was einen Term $4\,^3D_3 = 9752{,}41$ gibt. Ein zweites Glied der I. Nebenserie konnte nicht aus den gefundenen Liniengruppen zusammengesetzt werden; wahrscheinlich ist diese Kombination zwischen den übrigbleibenden stärkeren Linien in der Gegend 5000 Å zu suchen.

Die anderen in der Tabelle 4 gefundenen Terme dürften denn die verschobenen *dd*-Terme sein. Eine versuchsweise Deutung ist angeführt. Sowohl die verschobene *dd*- als auch die *dp*-Terme gehören zu einer Grenze, welche 13743 cm^{-1} höher liegt als die normale Grenze, nämlich $1\,^2S - 3\,^2D$ für das Funkenspektrum.

Wie aus der Tabelle 4 hervorgeht, sind außer den Aufspaltungen 921 und 2689 cm^{-1} auch Aufspaltungen von der Größe 6716 cm^{-1} vorhanden, welche Aufspaltung sicher mit der Differenz $2\,^3P_1 - 2\,^1P_1$ identisch ist. Dieselbe Aufspaltung kommt außer den in der Tabelle 4 genannten Fällen nochmals vor, und zwar zwischen den beiden stärksten Linien des Spektrums 4825 und 7141, welche dann wahrscheinlich die Resonanzlinien $1\,^1S_0 - 2\,^1P_1$ und $1\,^1S_0 - 2\,^3P_1$ sind. Außerdem konnte die einzige starke ultraviolette Linie 3102 zwanglos als $1\,^1S_0 - 3\,^1P_1$ gedeutet werden. Hierdurch sind die tiefsten *S*- und *P*-Terme sowohl im Triplett- als im Singulettsystem relativ zueinander gefunden worden.

Um jetzt diese Terme in absoluten Werten anführen zu können, wurde erst eine solche Grenze gewählt, die einem vernünftigen Verlauf der effek-

Tabelle 3.

	$3\,{}^1D_2 = 25\,495{,}90$	$3\,{}^3D_3 = 27\,870{,}00$	$3\,{}^3D_2 = 28\,583{,}38$	$3\,{}^3D_1 = 28\,861{,}50$	j	Mittelwert	Deutung
λ			(20) 7 118,50	(20) 6 980,22			
ν			14 044,04	14 322,25			
Term			14 539,34	14 539,25	1 oder 2	14 539,30	$dp\,{}^3F_2$
λ		(10) 6 487,32	(30) 6 200,30				
ν		15 410,44	16 123,80				
Term		12 459,56	12 459,58		3	12 459,57	$dp\,{}^3F_3$
λ	(20) 7 225,16	(5) 6 167,03	(2) 5 907,2	(5) 5 811,58			
ν	13 836,72	16 210,78	16 923,81	17 202,26			
Term	11 659,18	11 659,22	11 659,57	11 659,24	2	11 659,21	$dp\,{}^1D_2$
λ	(3) 6 903,1		(3) 5 690,16	(5) 5 601,5			
ν	14 482,26		17 569,34	17 847,42			
Term	11 013,64		11 014,04	11 014,08	1	11 014,06	$dp\,{}^3P_1$
λ	(4) 6 758,2	(3) 5 823,49	(2) 5 591,15	(4) 5 505,50			
ν	14 792,76	17 167,08	17 880,46	18 158,62			
Term	10 703,14	10 702,92	10 702,92	10 702,88	2	10 702,91	?
λ	(3) 6 599,47		(8) 5 482,13	(10) 5 399,80			
ν	15 148,55		18 236,03	18 514,07			
Term	10 347,35		10 347,35	10 347,43	1	10 347,38	$dp\,{}^3D_1$
λ		(10) 5 616,66	(20) 5 400,23	(10) 5 320,29			
ν		17 799,25	18 512,60	18 790,75			
Term		10 070,75	10 070,78	10 070,75	2	10 070,76	$dp\,{}^3D_2$
λ		(20) 5 406,81	(10) 5 205,93				
ν		18 490,07	19 203,53				
Term		9 379,93	9 379,85		3	9 379,89	$dp\,{}^3D_3$
λ	(5) 5 778,28	(6) 5 081,03	(4) 4 903,24	(3) 4 837,27			
ν	17 301,40	19 675,58	20 389,00	20 667,06			
Term	8 194,50	8 194,42	8 194,38	8 194,44	2	8 194,44	$dp\,{}^3P_2$

Tabelle 4.

	$2\,{}^1P_1 = 21\,233{,}98$	$2\,{}^3P_2 = 25\,261{,}15$	$2\,{}^3P_1 = 27\,950{,}31$	$2\,{}^3P_0 = 28\,871{,}25$	j	Mittelwert	Deutung
λ		(5) 9 932,21	(20) 7 838,12	(10) 7 310,27			
ν		10 065,50	12 754,66	13 675,62			
Term		15 195,65	15 195,65	15 195,63	1	15 195,64	$2\,{}^3S_1$
λ			(5) 5 795,78	(10) 5 501,98			
ν			17 249,16	18 170,24			
Term			10 701,15	10 701,01	1	10 701,08	$4\,{}^3D_1$
λ		(3) 6 532,08	(20) 5 555,85				
ν		15 304,84	17 994,06				
Term		9 956,31	9 956,25		2	9 956,28	$4\,{}^3D_2$
λ		(2) 6 528,92	(10) 5 553,57	(10) 5 283,28			
ν		15 312,25	18 001,45	18 922,39			
Term		9 948,90	9 948,86	9 948,86	1	9 948,87	$dd\,{}^3P_1$
λ	(4) 8 693,94	(3) 6 438,9	(4) 5 488,32				
ν	11 499,11	15 526,32	18 215,46				
Term	9 734,87	9 734,83	9 734,85		2	9 734,85	$dd\,{}^1D_2$
λ	(6) 8 177,31	(3) 6 151,19	(3) 5 277,91				
ν	12 225,60	16 252,53	18 941,64				
Term	9 008,38	9 008,62	9 008,67		2	9 008,56	$dd\,{}^3P_2$
λ		(3) 5 620,47	(3) 4 882,28	(1) 4 672,19			
ν		17 787,18	20 476,53	21 397,27			
Term		7 473,97	7 473,78	7 473,98	1	7 473,91	$3\,{}^3S_1$
λ		(5) 5 041,56		(3) 4 265,12			
ν		19 829,62		23 439,43			
Term		5 431,53		5 431,82	1	5 431,68	?

tiven Quantenzahlen für die Terme $2\,^3S_1$ und $3\,^3S_1$ entsprach. Diese vorläufige Grenze gab für $1\,^1S_0$ etwa 42000 cm^{-1}. Dann wurde die zu erwartende starke Kombination $3\,^1D_2 - 3\,^1P_1$ berechnet; die einzige Linie, die in Frage kommen konnte, war die starke Linie 6336. Weil der absolute Wert des Terms $3\,^1D_2$ von der Tabelle 3 zu entnehmen ist, sind unter der Voraussetzung $3\,^1D_2 - 3\,^1P_1 = 6336$, alle Terme an die nach der Bergmann-Serie berechnete Grenze angeschlossen worden.

Der Grundterm ergab sich danach zu 41949,69 cm^{-1}, was einem Ionisierungspotential von 5,176 Volt entspricht. Alle gefundenen Terme im normalen Spektrum mit Ausnahme der F-Terme sind mit ihren effektiven Quantenzahlen in der Tabelle 5 aufgeschrieben. Man sieht, daß $2\,^3P_{012}$ und $3\,^3D_{123}$ ungefähr von derselben Größenordnung sind; die Kombination $3\,^3D - 2\,^3P$ ist dann im fernen Ultrarot zu suchen.

Tabelle 5.

Symbol	Term	n^*	Symbol	Term	n^*	Symbol	Term	n^*
$1\,^1S_0$	41 949,69	1,6174	$2\,^3S_1$	15 195,64	2,6873	$3\,^3D_1$	28 861,50	1,9499
$2\,^1P_1$	21 233,98	2,2733	$3\,^3S_1$	7 473,91	3,8318	$3\,^3D_2$	28 583,38	1,9594
$3\,^1P_1$	9 719,67	3,3601	$2\,^3P_0$	28 871,25	1,9496	$3\,^3D_3$	27 870,00	1,9843
$3\,^1D_2$	25 495,90	2,0794	$2\,^3P_1$	27 950,31	1,9815	$4\,^3D_1$	10 701,08	3,2023
			$2\,^3P_2$	25 261,15	2,0843	$4\,^3D_2$	9 956,28	3,3199
						$4\,^3D_3$	9 752,41	3,3544

Hierdurch sind ungefähr zwei Drittel von sämtlichen Ra I-Linien gedeutet worden, und zwar vorwiegend die stärksten Linien. Die wichtigsten tiefen Terme sind gefunden, sowohl im normalen als im verschobenen System. Dagegen scheint ein anomal starker Intensitätsabfall in den Serien vorhanden zu sein, was wohl mit der Lichtquelle zusammenhängen mag. Es wird versucht, durch eine abgeänderte Form der Lichtquelle die Serien weiterzuführen.

Außer den Bogenlinien wurden zwei neue Funkenlinien beobachtet, nämlich 9453,57, $\nu = 10575{,}11$ und 9281,27, $\nu = 10771{,}44$, welche als die Kombinationen $4\,^2D_{5/2} - 5\,^2F_{7/2}$ und $4\,^2D_{3/2} - 5\,^2F_{5/2}$ gedeutet werden konnten, was eine Bestätigung der Terme $5\,^2F_{7/2}$ und $5\,^2F_{5/2}$ bedeutet.

Diese Arbeit ist in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt im Laboratorium des Präsidenten ausgeführt. Für sein förderndes Interesse danke ich Herrn Präsident Paschen herzlichst. Ebenso danke ich Herrn Präsident Stark für die Erlaubnis, diese Arbeit in seinem Laboratorium vollenden zu dürfen.

Berlin-Charlottenburg, Dezember 1933.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Untersuchungen im Schumann-Gebiet. III.

Über die Spektren von Eisen, Kobalt und Nickel im Wellenlängenbereich 2000 bis 1670 Å.

Von **R. Gräfin zu Dohna** in Bonn.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 6. Dezember 1933.)

Die eindeutige Zuordnung der Spektrallinien zu den Elementen Eisen, Kobalt und Nickel im Gebiet zwischen 2000 und 1670 Å wird mittels einer neuen Methode sichergestellt. Die Spektren werden mit Hilfe eines Vakuumflußspatspektrographen (Dispersion 10 Å pro mm bei 2000 Å und etwa 5 Å pro mm bei 1650 Å) und einer besonders konstruierten Funkenkammer photographiert. Die Wellenlängen werden an Hand des Plattenmaterials neu gemessen und nach einer Hartmann-Formel berechnet, die so gewonnenen Werte in Tabellen zusammengestellt und mit sämtlichen bis heute vorliegenden Messungen anderer Autoren verglichen. Dabei ist die Übereinstimmung der von mir gemessenen mit den von anderer Seite eingeordneten Wellenlängen des Nickelspektrums bemerkenswert.

Die Zuordnung von Spektren zu den sie erzeugenden Metallen im Gebiet oberhalb 2000 Å ist relativ sicher, bei den kürzeren Wellenlängen herrscht bislang jedoch eine auffallende Unklarheit. Zwar liegt eine ganze Reihe von Untersuchungen vor; doch schon bei flüchtiger Durchsicht stellt sich heraus, daß zweifellos identische Linien häufig in Spektren verschiedener Metalle wiederkehren, ohne daß sich entscheiden ließe, welchem derselben sie tatsächlich angehören, und wo sie nur als Folge von Verunreinigungen erscheinen. Das veranschaulicht ein Blick auf die untenstehende Probe aus den Tabellen, die im Original im Bonner Physikalischen Institut zur Einsicht hinterlegt sind, von deren Druck in der ursprünglichen Form aber aus technischen Gründen abgesehen wurde (siehe weiter unten!). In ihnen wurden zunächst für das Standardelement Eisen und die ihm verwandten Metalle Kobalt und Nickel sämtliche gemessene Wellenlängen zwischen 2000 und 1670 Å zusammen- und nebeneinandergestellt. Hingegen enthalten die drei angefügten Tabellen nur die von mir gefundenen Werte in der ersten Spalte; daneben steht jedesmal der meinem am meisten entsprechende Wert aus irgendeiner der früheren Veröffentlichungen (unter Weglassung der Hunderter und Tausender). Alle übrigen Messungen sowie Bemerkungen dazu fanden in Anmerkungen Aufnahme. Dabei berücksichtigte ich alle mir zugänglichen Arbeiten, die seit den ersten Entdeckungen V. Schumanns diesen Gegenstand behandelt haben. Deren kritische Besprechung darf hier unterbleiben, da die teils erschienenen teils im Druck befindlichen Bände V bis VIII des Handbuches der Spektroskopie von Kayser-Konen eine solche enthalten.

Probe: Hier sind rein schematisch an Hand der Tabellen alle früher gemessenen Wellenlängen zwischen 1894 und 1884 Å jeweils derjenigen meiner Messungen zugeordnet, der sie am nächsten liegen. (Zu den Abkürzungen siehe das Literaturverzeichnis!).

Verf.: 1893,8 *m* Fe. Bl (7) 94,12–3 Fe. Bl (8) 93,83–00 Fe III? Mz (13) 93,8–4 Co. Ta (21) 93,8–2 Fe und 93,7–1 Co.

Verf.: 1893,5 *ss* Ni. Bl (2) 93,44–2 Fe. Bl (8) 93,56–1 Fe III? und 93,49–3 Fe Vak. und 93,28–2 Fe III. Mz (17) 93,65 Ni II F eingeordnet wie auch Sh (20) 93,52–1 Ni II.

Verf.: 1892,8 *s* Fe. Bl (1) und (2) 93,00–2 Ni. Bl (7) 93,03–1 Fe. Ta (21) 92,5–2 Fe.

Verf.: 1892,1 *m* Co. Bl (2) 91,53–2 Fe. Bl (7) 92,23–2 Fe und 91,41–1 Fe. Bl (8) 92,21–1 Fe III und 91,60–2 Fe Vak. und 91,57–1 Fe III und 91,44–1 Fe III und 91,40–2 Fe III diffus. Ta (21) 91,6–3 Fe und 91,4–2 Co.

Verf.: 1890,5 *m* Fe. Bl (7) 90,70–4 Fe. Bl (8) 90,83–1 Fe III und 90,78–1 Fe Vak. Mi (18) 91,0–1 Fe. Ta (21) 91,0–2 Fe.

Verf.: 1890,0 *i* Ni. Bl (2) 90,07–4 Fe. Bl (8) 90,07–4 Fe Vak. und 89,99–3 Fe III. Ta (21) 90,2–3 Fe und 90,1–1 Co und 89,7–1 Co.

Verf.: 1889,3 *s* Fe? Bl (1) und (2) 89,53–2 Ni. Bl (7) 89,61–1 Fe. Bl (8) 89,08–0 Fe III? und 88,98–1 Fe Vak. L (10) 89,1–2 Co.

Verf.: 1888,6 *s* Fe? Bl (2) 88,15–2 Fe. Bl (7) 88,74–3 Fe. Bl (8) 88,81–00 Fe III und 88,11–3 Fe Vak. und 88,07–1 Fe II. Ta (21) 88,3–2 Fe und 88,2–2 Co.

Verf.: 1887,3 *m* Fe. Bl (7) 87,49–3 Fe. Ta (21) 87,7–1 Co und 87,4–3 Fe.

Verf.: 1886,7 *i* Co. Bl (7) 86,93–3 Fe. Bl (8) 86,86–3 Fe Vak. und 86,74–0 Fe II? Ta (21) 86,9–3 Fe.

Verf.: 1886,6 *m* Fe. Bl (2) 86,55–2 Fe. Bl (8) 86,52–2 Fe III und 86,30–3 Fe Vak. Ta (21) 86,3–1 Co.

Verf.: 1885,8 *m* Ni. Bl (1) und (2) 85,32–3 Ni. Bl (7) 86,02–0 Fe. Bl (8) 86,07–2 Fe III und 85,39–0 Fe Vak. und 85,30–0 Fe III. Ta (21) 85,8–2 Fe.

Verf.: 1884,8 *m* Fe.*br* Bl (7) 85,25–2 Fe und 84,74–1 Fe. Bl (8) 84,62–2 Fe Vak. und 84,11–1 Fe Vak. L (10) 85,1–2 Co. Mc (12) 1885 Fe. Ta (21) 84,9–1 Co und 84,8–3 Fe.

Die Aufgabe war, die Menge der zum Teil einander widersprechenden Angaben auf irgendeine Weise zu entwirren. Bisher hatte man stets sogenannt „reines" Metall verwandt und alle Linien des emittierten Spektrums diesem (nennen wir es) „Grundmetall" zugeschrieben. Allenfalls verglich man verschiedenen Quellen entstammende Spektren eines und desselben Elementes miteinander, um nach einer gewissen Wahrscheinlichkeit aus der Häufung gleicher Ergebnisse auf deren Richtigkeit zu schließen. Allein, selbst wenn die emittierenden Elektrodenmaterialien in verschiedenen Laboratorien und unter ungleichartigen Versuchsbedingungen hergestellt werden, sind solche Statistiken nicht entscheidend. Nahezu untrennbar von dem zu untersuchenden Metall kann immer das gleiche (nennen wir es) „Fremdmetall" in sämtlichen Grundmetallproben anwesend sein.

Im Gegensatz dazu ist der leitende Gedanke vorliegender Arbeit der, die Linien, die nicht zum Spektrum gehören, dadurch zu kennzeichnen, daß ihre Intensität innerhalb einer Aufnahmeserie absichtlich gesteigert wird. Dazu werden Materialien mit bekannten steigenden Prozentgehalten an verunreinigendem Metall benutzt. Die Versuche ergaben, daß Elektrodensätze von der Zusammenstellung[1]):

1.	100%	Grundmetall		
2.	99%	Grundmetall +	1%	Fremdmetall
3.	90%	Grundmetall +	10%	Fremdmetall
4.			100%	Fremdmetall

die gewünschte Intensitätssteigerung deutlich genug hervortreten ließen. Einzelheiten über die Aufnahmen und ihre Auswertung folgen weiter unten.

Speziell beim Eisen sind als solche Fremdmetalle mit Sicherheit Kobalt und Nickel zu erwarten. Nehmen doch diese drei Elemente im periodischen System eine Sonderstellung ein. So lag es nahe, sie und gerade sie als erste bei der Bereinigung des Eisenspektrums heranzuziehen. Die nächste Aufgabe wäre die Anwendung der hier aufgezeigten und ausgebauten Methode auf alle übrigen in Frage stehenden Beimischungen, Mangan, Chrom, Kohlenstoff u. a., die in den Eisenerzen zu finden sind bzw. bei der Verhüttung hinzukommen. Ein weiterer Schritt ist die präzise Ausmessung des Eisenspektrums im Schumann-Gebiet; auch sie ist im hiesigen Institut vorbereitet.

---

[1]) Die erforderlichen Elektrodensätze verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Dr. Wever vom Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf und Herrn Dr. Jellinghaus, die die Herstellung der notwendigen Vakuumschmelzen übernahmen.

Für die Aufnahmen stand mir der in dieser ZS., **81**, 745, 1933 unter dem Titel: „Untersuchungen im Schumann-Gebiet I" beschriebene große Fluorit-Spektrograph zur Verfügung (siehe hierzu und über das Plattenmaterial die genannte Arbeit!).

Die Spektren wurden von einer Funkenstrecke erzeugt, die ein Resonanztransformator mit Kapazität (35370 cm) bei Primärbelastung von 150 Volt Wechselspannung (50 Perioden) und gewöhnlich 9 Amp. Stromstärke speiste. Diese elektrischen Bedingungen ergaben sich aus den apparativen Hilfsmitteln des Bonner Instituts.

Die Konstruktion der für die endgültigen Aufnahmen benutzten Funkenkammer ist das Ergebnis umfangreicher Vorversuche. Sie wurde in der hiesigen Institutswerkstatt ausgeführt. Die ersten Modelle, die in Verbindung mit dem Fluoritspektrographen gebraucht wurden, waren durch das in der oben erwähnten Veröffentlichung abgebildete Modell aus Pyrexglas überholt, dieses wiederum durch ein gleiches aus Metall mit Isolatoren aus Spezialglas mit einseitiger Chromeisenverschmelzung. Doch auch hieran zeigten sich zahlreiche Mißstände, die durch die Neukonstruktion restlos behoben wurden.

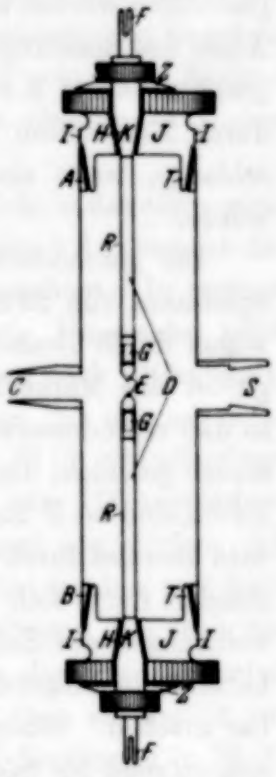


Fig. 1. Funkenkammer.

Die Größenverhältnisse sind so gewählt, daß sowohl schädliche Wärmewirkungen verhindert werden als auch das Überspringen des Funkens zum Gehäuse der Kammer. Diese besteht aus einem 460 mm langen gezogenen Messingrohr von 106 mm lichter Weite und 1 mm Wandstärke. Seine beiden Enden sind mit 40 mm langen Hohlschliffen *A* und *B* (Steigung 1 : 4) ausgestattet. Sie sollen die starken Isolatoren *J* aufnehmen. In halber Höhe des Rohres ist es an zwei Stellen größten Abstandes durchbohrt. Hier wurden die Schliffe *C* und *S* eingesetzt. *S* ist dem Kernschliff am Spaltkasten des Spektrographen aufgepaßt, bei *C* wird die Kammer mittels einer Messingkappe mit Fenster verschlossen. Außerdem befinden sich zwei kleinere Ansatz-Kernschliffe an der Funkenkammer. Sie vermitteln die Verbindung mit der Pumpe bzw. mit der Wasserstoffbombe.

Die Isolatoren *J* sind 75 mm hohe Pertinaxstopfen mit 40 mm langen Kernschliffen *T* (Steigung 1 : 4) und griffigen Köpfen. Sie sind durchbrochen von kleinen Hohlschliffen *H*, deren Achsen gegen die der Funken-

kammer um 10 mm verschoben sind, und die den Kernschliffen K an den Elektrodenhaltern D angepaßt sind. Die Halter selbst bestehen aus Rohren R von 10 mm Durchmesser. In die Gewinde an den Ansätzen G werden die Elektroden E eingeschraubt. Durch Zwischenlegen von kleinen Scheibenringen kann die maximal 20 mm lange Funkenstrecke beliebig verkürzt werden. Bei F wird die Spannung zugeführt.

Der Funke springt zwischen Schneiden (nicht Spitzen, die zu oft nachgeschliffen werden müßten) über, wobei jede Schneide parallel zur optischen Achse des Spektrographen, die Funkenstrecke selbst parallel zum Spektrographenspalt, d. h. senkrecht verläuft. Zur Ableitung der am äußeren Mantel durch Konvektion auftretenden Wärme genügte eine umgelegte Kupferschlange, wenn sie von einem kräftigen Kühlwasserstrom durchflossen wurde.

Die geschilderte Anordnung gestattet, die Funkenstrecke in einem Spielraum von 20 mm vor dem Spektrographenspalt hin und her zu bewegen durch Drehen der Isolatoren J in den Schliffen A und B. Dabei gleitet eine Marke I vor einer Skale am Rande der Metallkammer vorbei, so daß reproduzierbare Einstellung möglich ist. Das Ausrichten der Elektroden geschieht durch Drehen der Halter D in den Schliffen H. Zu diesem Zweck sind bei Z Radioskalen angebracht. Die Genauigkeit der Einstellung wird überdies durch ein Fernrohr mit Fadenkreuz überwacht. Diese peinliche Sorgfalt hatte sich als notwendig herausgestellt; denn die geringsten Abweichungen des Emissionszentrums von der Achse des optischen Systems haben Abbildungsfehler zur Folge, die die ganze Aufnahmenreihe unbrauchbar machen. Schon das unruhige Hinundherspringen des Funkens macht sich störend im Spektrum bemerkbar.

Bei den Aufnahmen wurden Belichtungszeit, Funkenlänge, Spaltweite, Druck in der Funkenkammer und im Spektrographen so gewählt, daß sich eine verhältnismäßig günstige Intensitätsverteilung ergab: die schwachen Linien wurden sichtbar, ehe die intensiven überstrahlt wurden. So war es möglich, die klar gezeichneten Linien eines Spektrums sämtlich an einer und derselben Aufnahme auszumessen, was wünschenswert erschien. Als Vergleichsspektrum diente das des Aluminiums.

Das Identifizieren der photographierten mit den von anderer Seite bereits gemessenen Spektrallinien ist keineswegs ohne weiteres möglich. Denn, wie die obenstehende Probe aus den Tabellen deutlich zeigt, betrug die Zahl der früheren, scheinbar nicht identischen (siehe unten!) Messungen das Vielfache meiner rund 350 Linien. Dafür ließen sich verschiedene Gründe und Erklärungen anführen: die Brüder Bloch z. B. messen schwache

und schwächste Linien (Intensitäten 0 und 00) mit, was ich vermieden habe, wenn deren Festlegung unsicher blieb. Wie schon erwähnt, mag es sich dabei oft genug um Fremdlinien gehandelt haben. Zudem geben sie häufig für ein Element mehrere Wellenlängen auf ein Zehntel Å. Hingegen konnte ich Linien, deren Abstand weniger als $^1/_{10}$ Å betrug, nur wenn sie zu zwei verschiedenen Spektren gehörten, durch die stufenweise Intensitätssteigerung trennen. Endlich wird bei dem einen diese, beim anderen jene Anregungsstufe besonders stark hervortreten. Mögen auch mit daraus die nach Zahl, Lage, Intensität und Zuordnung recht unterschiedlichen Angaben geflossen sein — die Hauptursache dazu ist wohl, daß sehr viele Wellenlängen verschiedener Autoren nur scheinbar zu nicht identischen Linien gehören.

So fiel mir auf, daß sich die Werte von Mi (18) gar nicht in das allgemeine Bild einfügen wollen, es sei denn, man verkleinert sie um 1 Å; dann ist die Übereinstimmung mit mir u. a. teilweise sogar ausgezeichnet. In meinen Anmerkungen sind sie daher in dieser Weise korrigiert. Umgekehrt zeigt sich in den meisten Messungen der Brüder Bloch ein Gang nach Ultraviolett. Und zwar stimmen Bl (1) und (2) sowie Bl (8) anfangs gut mit mir u. a. überein, bis sich der Gang sehr stark bemerkbar macht. Bl (8) gibt allerdings eine große Zahl von Wellenlängen, die alle Eisen, I, II oder III, zugeordnet werden. Es werden sich also immer passende zu meinen u. a. finden. An der Intensität aber können die gesuchten deutlich erkannt werden, und diese werden langsam viel zu klein. Während sich alle übrigen Angaben der Brüder Bloch auf das Vakuum beziehen, behandeln die drei genannten Arbeiten den Teil des Spektrums, der in Luft noch eben zugänglich ist. Anders als in diesen Veröffentlichungen liegen die Wellenlängen in Bl (6) und (7) am Anfang zu hoch, nähern sich dann langsam meinen u. a., laufen eine Zeitlang parallel, um schließlich mehr und mehr nach kurzen Wellen abzuweichen. Bl (3) enthält nur Nickellinien, die auch in Bl (5) übernommen sind und sich besser einfügen als deren Eisen- und Kobaltdaten. Ein System habe ich in ihrer Abweichung nicht feststellen können. Ebenso wechselnd sind die Angaben in den verschiedenen Untersuchungen von Mc Lennan und seinen Mitarbeitern, sowie von Ta (21). Streckenweise ist die Übereinstimmung recht gut, um an anderer Stelle völlig undurchsichtig zu bleiben. Ausgezeichnet ist sie mit Menzies, der sich wie auch L (11) und Sh (20) mit dem Spektrum des Ni II beschäftigt und die Linien zum Teil einordnet (vgl. die Tabelle!). Oberhalb 1850 Å läßt sie allerdings nach; doch hat Menzies in diesem Teil des Spektrums unter anderen Bedingungen gearbeitet als im kürzerwelligen. So ist im Vergleich

zu Mz (17) die Parallelität weniger befriedigend in Mz (16), der wie auch R (19) die Linien des Ni I-Spektrums teilweise einordnet. L (10) untersucht das Co-Spektrum; doch ist er mit dieser Zuordnung öfters im Gegensatz zu mir u. a. ebenso wie F (9), der aber unterhalb 2000 Å nur noch wenige Wellenlängen in Co II einordnet.

Zu diesen Feststellungen hatte es einer Wellenlängenbestimmung mit ausreichender Genauigkeit bedurft. Der mögliche Fehler berechnete sich bei einer Spaltweite von 0,02 mm für den ungünstigsten Fall zu etwa $\pm$ 0,15 Å, da die Dispersion des Spektrographen bei 2000 Å etwa 10 Å pro Millimeter beträgt; bei 1650 Å ist sie nahe doppelt, der Fehler also halb so groß. Da die meisten Autoren ihn größer angeben, so habe ich in Addition ihres und meines Fehlers Linien, die bis zu $\pm$ 0,4 Å von meinen entfernt lagen, noch zum Vergleich herangezogen. Eine Ausnahme davon habe ich in den erwähnten Fällen gemacht, wo ein deutlicher Gang bemerkbar war.

Zur Wellenlängenberechnung waren für eine Hartmann-Formel:

$$\lambda = \lambda_0 + \left(\frac{c}{s + s_0}\right)^{\alpha}$$

die Konstanten mit Hilfe des wohlbekannten Aluminiumspektrums bestimmt worden[1]). Nach einigem Probieren wurde als plausibler Wert für λ_0 die Wellenlänge derjenigen Absorptionskante des Flußspats gewählt, die vermutlich seine starke Dispersion im Schumann-Gebiet verursacht: $\lambda_0 = 951{,}9$ Å. Aus einem Ansatz wie

$$\frac{s_1 - s_0}{s_1 - s_2} = \frac{\lambda_1 - \lambda_0}{\lambda_1 - \lambda_2}$$

ergibt sich dann die zugehörige Schraubenablesung s_0, wenn man zwei bekannte Wellenlängen λ_1 und λ_2 und die entsprechenden Ablesungen s_1 und s_2 einsetzt. Für α wurde als das Ergebnis umfangreicher Ermittelungen der Wert 0,5 gefunden und als am günstigsten bestätigt. Die vierte Unbekannte läßt sich ja wieder mit Hilfe der zwei bekannten Wellenlängen und den zugehörigen Schraubenablesungen berechnen. Wegen der Einzelheiten bei diesem Verfahren sei auf die zitierte Literaturstelle verwiesen, an die ich mich gehalten habe. Selbstverständlich hätte auch ich die $^1/_{100}$ Å auf diese Weise mit Leichtigkeit errechnen und angeben können, wie das die Brüder Bloch u. a. tun. In Anbetracht der obenstehenden Fehler-

[1]) Vgl. H. Konen, „Über die Beteiligung der Luft an der Emission des Lichtbogens bei Atmosphärendruck" in der Festschrift der Medizinisch-Naturwissenschaftlichen Gesellschaft in Münster, 1912, S. 28–42.

berechnung hielt ich das jedoch für sinnlos. Was den Wert der zweiten Dezimale bei den Blochs betrifft, so sei darauf hingewiesen, daß sie selbst schreiben, die von ihnen benutzten Normalen könnten bereits einen Fehler von 0,2 Å einschließen.

Um unnötiges Messen zu vermeiden, hatte ich vorher mit Hilfe von Vergrößerungen die zu den jeweiligen Spektren gehörenden Linien ausgesucht und kenntlich gemacht. Zur Kontrolle wurden alle Messungen mehrmals wiederholt, und es ist darauf geachtet worden, daß die allen Spektren gemeinsamen Linien (Kohle usw.) in ihren Wellenlängenwerten bis auf 0,1 Å, also innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Zum Schluß habe ich mich davon überzeugt, daß das Bild mit den Tabellen in Einklang steht; d. h. daß etwa einer intensiven Kobaltlinie eine ebensolche Eisenlinie folgt, in großem, oder in geringerem Abstand, knapp dahinter eine schwache Nickellinie, darauf eine mittelstarke usf.

Was beim ersten Blick auf die vergleichenden Spektralbilder ins Auge springt, ist die Verschiebung des Intensitätsmaximums nach Violett gemäß der Reihenfolge: Fe, Co, Ni im periodischen System. An der früher oder später einsetzenden Häufung mit schwach bezeichneter Linien, die also kein Zufall ist, läßt sie sich auch in den Tabellen erkennen.

Es sei noch an die immerhin vorhandene Möglichkeit erinnert, daß sich eine oder die andere schwache Linie, die hier anderweitig zugeordnet wurde, später als zu Chrom, Mangan oder dergl. gehörig herausstellt. Im Augenblick ließ sich mit Sicherheit ja nur entscheiden, von welchen beiden der drei von mir untersuchten Metallen eine Wellenlänge jedenfalls nicht emittiert wird.

Bl (1) L. u. E. Bloch, C. R. **158**, 784—787, 1914. (Luft)
Bl (2) L. u. E. Bloch, J. de phys. **4**, 622—637, 1914. (Luft)
Ta (21) T. Takamine u. S. Nitta, Mem. Coll. Kyoto **2**, 117—135, Journ. Chem. Soc. **112**, 402, 1917. (Luft)
Mc (12) J. C. Mc Lennan u. R. J. Lang, Proc. Roy. Soc. London (A) **95**, 258—273, 1919. (Vak.)
Mc (13) J. C. Mc Lennan, D. S. Ainslie u. D. S. Fuller, ebenda (A) **95**, 316—332, 1919. (Vak.)
Bl (3) L. u. E. Bloch, C. R. **170**, 320—322, 1920. (Vak.)
Bl (4) L. u. E. Bloch, ebenda **172**, 851—854, 1921. (Vak.)
Bl (5) L. u. E. Bloch, J. de phys. et le Rad. **2**, 229—257, 1921. (Vak.)
Mi (18) R. A. Millikan, J. S. Bowen u. R. A. Sawyer, Astrophys. Journ. **53**, 150—160, 1921. (Vak.)
Bl (6) L. u. E. Bloch, C. R. **179**, 1396—1399, 1924. (Vak.)
L (10) R. J. Lang, Phil. Trans. **224**, 371—419, 1924. (Vak.)
Bl (7) L. u. E. Bloch, J. de phys. et le Rad. **6**, 105—120, 1925. (Vak.)
Mc (14) J. C. Mc Lennan u. A. B. Mc Lay, Trans. Canada (III) **19**, 89—100, 1925. (Vak.)

Bl (8)	L. u. E. Bloch, Ann. de phys. **6**, 409—451, 1926.	(Luft)
Mc (15)	J. C. Mc Lennan u. R. F. B. Cooley, Trans. Canada (III) **20**, 349—353, 1926.	(Vak.)
Sh (20)	A. G. Shenstone, Phys. Rev. **30**, 255—265, 1927.	(Vak.)
L (11)	R. J. Lang, Phys. Rev. **31**, 773—775, 1928.	(Vak.)
Mz (16)	A. C. Menzies, Phil. Mag. (7) **6**, 1210—1216, 1928.	(Vak.)
Mz (17)	A. C. Menzies, Proc. Roy. Soc. London (A) **122**, 134—143, 1929.	(Vak.)
R (19)	H. N. Russell, Phys. Rev. **34**, 821—857, 1929.	(Vak.)
F (9)	J. H. Findlay, Phys. Rev. **36**, 5—12, 1930.	(Luft)

Zeichenerklärung.

In den nun folgenden Tabellen und Anmerkungen ist folgendes Kürzungssystem durchgeführt worden:

Die erste Spalte enthält, wie schon erwähnt, meine Messungen nebst Intensität (s. unten!) und Bemerkungen, die zweite irgendeine frühere Wellenlängenangabe unter Weglassung der Hunderter und Tausender: hinter dem Bindestrich die Intensität. Der betreffende Autor steht an erster Stelle in der zugehörigen Anmerkung, und zwar in Form der oben ersichtlichen Kürzung; dahinter eine etwaige Bemerkung dazu. Dann folgen eventuelle weitere Zitate unter Voranstellung des Autors. Die Zahl der Dezimalen und die Intensitätsangaben sind naturgemäß individuell recht verschieden. Mit Rücksicht darauf, und weil mir eine Intensitätsabschätzung in Zahlenwerten sehr relativ auszufallen schien, je nach den benachbarten Linien, habe ich mich auf folgende Bezeichnungen beschränkt: i = intensiv, ii = sehr intensiv, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach. Die zusätzlichen Bemerkungen bedeuten: br = verbreitert (unter Umständen zwei nicht getrennte Linien), d = diffus = vw = verwaschen, $\left.\begin{matrix} r\,K \\ u\,K \end{matrix}\right\}$ die Wellenlänge gibt die $\left\{\begin{matrix} \text{rote} \\ \text{violette} \end{matrix}\right\}$ Kante eines Komplexes.

Aus dem Literaturverzeichnis geht außerdem hervor, ob die Wellenlänge eines bestimmten Autors in Luft oder im Vakuum (Vak.) aufgenommen wurde, falls in den Anmerkungen nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben wird. L (11) hat außerdem in Wasserstoffatmosphäre gearbeitet, wie auch ich das (mit geringem Unterdruck) tat. Das F hinter der Wellenlänge bei einigen Linien von Menzies bedeutet, daß sie im Spektrum von schmelzenden Ni-Drähten gefunden wurden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich für die Bereitstellung von Apparaturen, Pumpen usw.

Tabelle 1. Eisen.

[1])	1998,3 *i uK*	98,31-0	[16])	1966,9 *s*	66,59-2	[31])	1937,0 *i*	36,62-5
[2])	95,6 *i*	95,64-3	[17])	66,1 *i*	66,08-2	[32])	32,4 *m*	32,07-1
[3])	94,6 *i*	94,77-3	[18])	64,6 *m*	64,62-2	[33])	31,4 *i rK*	30,83-4
[4])	93,3 *m*	93,28-4	[19])	63,6 *i*	63,46-5	[34])	25,9 *i*	25,60-5
[5])	92,1 *m br*	92,06-1	[20])	62,2 *m*	62,21-2	[35])	23,7 *m*	23,19-2
[6])	90,8 *i uK*	90,82-3	[21])	60,7 *m*	60,48-2	[36])	22,5 *i*	22,16-5
[7])	86,7 *i*	86,74-6	[22])	59,7 *i*	59,56-6	[37])	20,9 *ss*	20,40-1
[8])	84,5 *ss*	84,47-1	[23])	58,1 *i*	57,85-4	[38])	20,1 *s*	19,56-1
[9])	83,4 *m*	83,51-4	[24])	52,9 *i*	52,62-4	[39])	18,2 *m*	17,57-2
[10])	82,1 *m*	82,05-3	[25])	50,7 *i*	50,25-5	[40])	17,2 *m*	16,77-5
[11])	81,3 *m*	81,33-3	[26])	49,8 *i*	49,59-5	[41])	14,8 *i*	14,43-5
[12])	77,7 *m*	77,65-2	[27])	47,8 *m*	47,56-1	[42])	13,8 *i*	13,8—4
[13])	75,4 *i*	75,37-3	[28])	44,9 *i*	44,61-5	[43])	11,1 *m*	11,0—1
[14])	71,8 *m*	71,84-1	[29])	43,1 *i*	42,72-5	[44])	10,0 *m br*	10,0—1
[15])	67,7 *m*	67,86-2	[30])	38,5 *m*	38,3—3	[45])	07,4 *i*	06,97-3

Anmerkungen zur Tabelle 1. Eisen.

[1]) Bl (8) als die kürzestwellige von mehreren nahe beieinander liegenden Linien, was meinem *uK*, d. h. ultraviolette Kante eines komplexen Gebildes, entspricht. — [2]) Bl (8), Bl (2) 95,89–4. — [3]) Bl (8), Bl (2) 94,90–4; Mc (12) 1994. — [4]) Bl (8), Bl (2) 93,54–4. — [5]) Bl (8), dazu 91,82–0; entsprechend meinem *br*, d. h. die Linie ist verbreitert. Bl (2) 92,25–2. — [6]) Bl (8), dazu 91,23–1 und 91,41–1, entsprechend meinem *uK*. Der Komplex enthält wahrscheinlich u. a. eine Aluminiumlinie. Bl (2) 90,96–5, Mi (18) 91,1–1, Ta (21) 90,8–2 Co und Mc (13) 91,0–6 Ni wahrscheinlich damit identisch. — [7]) Bl (8), Bl (2) 86,85–5, Mi (18) 86,3–1, Ta (21) 86,5–3 Co wahrscheinlich damit identisch. — [8]) Bl (2), Bl (8) 84,35–2. — [9]) Bl (2), Bl (8) 83,54–4. — [10]) Bl (8), Bl (2) 82,24–2, Mi (18) 82,1–1. — [11]) Bl (8), Bl (2) 81,45–2. — [12]) Bl (8), dazu 77,86–1, Bl (2) 77,96–2. — [13]) Bl (8), Bl (2) 75,51–3, Mc (12) 1975, Bl (1) und (2) 75,45–1 Ni wahrscheinlich identisch. — [14]) Bl (2), Bl (8) 71,87–2. — [15]) Bl (8). — [16]) Bl (8). — [17]) Bl (2), Bl (8) 65,99–4. — [18]) Bl (2), Bl (8) 64,55–4. — [19]) Bl (8), Bl (2) 63,43–3, Mi (18) 63,5–1. — [20]) Bl (8), dazu eine Menge benachbarter Linien; dagegen Bl (2) nur 62,14–1. — [21]) Bl (8), Bl (2) 60,44–2; deren Linien sind hier alle sehr tief angegeben, sollen aber wegen der einleuchtenden Intensitäten weiter in der Tabelle geführt werden. — [22]) Bl (8), Bl (2) 59,55–4 (s. o.!). — [23]) Bl (2), Bl (8) 57,82–4, mit komplex bezeichnet (s. o.!); Mi (18) 58,5–2. — [24]) Bl (2), Bl (8) 52,56–5 (s. o.!), Mi (18) 52,6–2. — [25]) Bl (8), Bl (2) 50,23–4 (s. o.!). — [26]) Bl (8), Bl (2) 49,52–4 (s. o.!), Mi (18) 49,6–1. — [27]) Bl (2), Bl (8) 47,43–0 (s. o.!). — [28]) Bl (8), Bl (2) 44,57–5 (s. o.!), Ta (21) 44,8–1 Co wahrscheinlich identisch. — [29]) Bl (8), Bl (2) 42,70–5 (s. o.!), Mi (18) 43,3–1, Mc (12) 1944. — [30]) Ta (21), Bl (8) 38,17–3 (s. o.!). — [31]) Bl (2), Bl (8) 36,60–5 (s. o.!), Mi (18) 36,9–1, Ta (21), 37,0–1 Co wahrscheinlich identisch. — [32]) Bl (8) (s. o.!). — [33]) Bl (2), Bl (8) 30,77–5 (s. o.!); meine Wellenlänge gibt ja die rote Kante eines Komplexes, der sicher die Kohlelinie 1930,8 einschließt (vgl. die Tabellen von Kobalt und Nickel!). — [34]) Bl (2), Bl (8) 25,59–8 (s. o.!), Mc (13) 26,0–2. — [35]) Bl (2), Bl (8) 23,15–3 (s. o.!), Mc (12) 1924. — [36]) Bl (2), Bl (8) 22,06–5 (s. o.!). — [37]) Bl (8) (s. o.!). — [38]) Bl (2), Bl (8) 19,47–2 (s. o.!). — [39]) Bl (8), Bl (2) 17,52–5 (s. o.!). — [40]) Bl (2), Bl (8) 16,74–3 (s. o.!), Mi (18) 16,9–1. — [41]) Bl (2), Bl (8) 14,37–7 (s. o.!). — [42]) Mc (13), Bl (2) 13,40–6, Bl (8) 13,35–8 (s. o.!). — [43]) Ta (21), Bl (2) 10,75–1, Bl (8) 10,64–1 (s. o.!). — [44]) Ta (21). — [45]) Bl (2), Bl (8) 06,85–3 (s. o.!).

[46])	1906,2 *m*	06,0—1	[62])	1880,7 *m*	80,7—2	[78])	1841,4 *i*	41,56–3
[47])	04,2 *m*	04,2—1	[63])	77,9 *i*	78,08–4	[79])	38,3 *i*	38,30–2
[48])	02,1 *m*	02,0—1	[64])	72,2 *i*	72,26–3	[80])	37,5 *m*	37,64–1
[49])	00,9 *i*	00,8—2	[65])	71,0 *i*	71,15–3	[81])	29,1 *s*	29,32–0
[50])	1899,8 *s*	99,5—1	[66])	69,7 *i*	69,85–4	[82])	28,0 *s*	28,00–0
[51])	98,7 *m*	98,19–1	[67])	66,3 *m*	66,30–3	[83])	1796,9 *m*	97,1—1
[52])	96,6 *m*	96,18–1	[68])	64,9 *m d*	64,67–3	[84])	93,3 *m*	93,62–3
[53])	95,3 *i* Hg?	95,53–6	[69])	59,8 *i*	59,97–4	[85])	92,0 *s*	92,0—1
[54])	93,8 *m*	93,8—2	[70])	56,6 *i*	56,73–3	[86])	87,9 *i*	88,29–5
[55])	92,8 *s*	93,03–1	[71])	54,8 *i*	54,93–4	[87])	86,7 *i*	86,98–5
[56])	90,5 *m*	90,70–4	[72])	52,6 *i*	52,73–3	[88])	85,2 *i*	85,46–5
[57])	89,3 *s*?	89,61–1	[73])	51,2 *m*	51,23–2	[89])	76,0 *i*	76,22–3
[58])	88,6 *s*?	88,74–3	[74])	50,1 *m*	50,14–2	[90])	72,4 *s*	72,73–3
[59])	87,3 *m*	87,4—3	[75])	45,4 *m*	45,48–2	[91])	70,4 *m*	70,72–3
[60])	86,6 *m*	86,30–3	[76])	44,4 *m*	44,40–1	[92])	69,2 *s*	69,52–3
[61])	84,8 *m br*	84,8—3	[77])	43,1 *m br*	43,21–3	[93])	61,3 *m*	61,57–4

[46]) Ta (21), dazu 06,0–1 Co sicher identisch, Mi (18) 06,0–0. — [47]) Ta (21). — [48]) Ta (21), Bl (8) 01,70–0 (s. o.!). — [49]) Ta (21), Bl (2) 00,44–2, Bl (8) 00,40–3 (s. o.!). — [50]) Ta (21), Mi (18) 1900,1–0, Bl (8) 1899,24–1. — [51]) Bl (8), Ta (21) 98,3–1. — [52]) Bl (2), Bl (8) 96,12–3, Ta (21) 96,2–2. — [53]) Bl (7), Bl (2) 94,90–6, ebenso Bl (8) im Vakuum, und 94,80–4 mit unklar bezeichnet, Ta (21) 94,9–6. — [54]) Ta (21), dazu 93,7–1 Co wahrscheinlich identisch, ebenso Mc (13) 93,8–4 Co, Bl (8) 93,49–3 Vak. und 93,28–2, Bl (2) 93,44–2, Bl (7) 94,12–3. — [55]) Bl (7), Ta (21) 92,5–2, Bl (8) 92,21–1. — [56]) Bl (7), Ta (21) 90,2–3, dazu 90,1–1 Co sicher identisch, Bl (2) 90,07–4, ebenso Bl (8) Vak. und 89,99–3. — [57]) Bl (7), Bl (8) 88,98–1 Vak. — [58]) Bl (7), Ta (21) 88,3–2, dazu 88,2–2 Co sicher identisch, Bl (2) 88,15–2, Bl (8) 88,11–3 Vak. und 88,07–1. — [59]) Ta (21), Bl (7) 87,49–3, Bl (8) 86,86–3 Vak. und 86,52–2, Bl (2) 86,55–2. — [60]) Bl (8) Vak. und 86,07–2, Ta (21) 86,9–3, Bl (7) 86,93–3. — [61]) Ta (21), dazu 84,9–1 Co sicher identisch, Bl (7) 85,25–2, Bl (8) 84,62–2 Vak., Mc (12) 1885. — [62]) Ta (21), dazu 80,7–1 Co sicher identisch, Mi (18) 80,9–2, Bl (7) 81,03–2, Bl (8) 80,40–2 Vak. und 80,31–2, Bl (2) 80,39–1. — [63]) Bl (7), Bl (8) 77,45–4 Vak. und 77,31–2, Bl (2) 77,41–1 [Mc (14) in Abs.] — [64]) Bl (7), Ta (21) 71,8–1. — [65]) Bl (7), dazu 70,93–0 Co wahrscheinlich identisch, Ta (21) 70,7–2, dazu 71,2–4 Co. — [66]) Bl (7), Mi (18) 69,8–2, Ta (21) 69,5–3. — [67]) Bl (7), Ta (21) 66,5–1. — [68]) Bl (7), Ta (21) 64,6–2. — [69]) Bl (7), Ta (21) 59,4–3, dazu 59,9–2 Co wahrscheinlich identisch. — [70]) Bl (7). — [71]) Bl (6) und (7), Bl (7) 54,95–1 Ni und 54,84–3 Co sicher identisch. — [72]) Bl (6) und (7). — [73]) Bl (6) und (7). — [74]) Bl (6) und (7), Bl (7) 50,10–2 Co sicher identisch, Ta (21) 50,0–1. — [75]) Bl (6) und (7), Bl (4) und (5) 45,5–2 Co mit sehr diff. bezeichnet, wahrscheinlich identisch. — [76]) Bl (6) und (7), Bl (4) und (5) 44,5–2. — [77]) Bl (6) und (7) mit diffus bezeichnet entsprechend meinem *br*, Mi (18) 42,9–2. — [78]) Bl (6) und (7), Ta (21) 41,0–2. — [79]) Bl (6) und (7), Ta (21) 38,4–3 Co wahrscheinlich identisch, Bl (4) und (5) 38,0–1. — [80]) Bl (6) und (7), in (7) dabei Mn? — [81]) Bl (6) und (7). — [82]) Bl (6) und (7), Mc (14) in Abs. — [83]) Bl (4) und (5), Mi (18) 1796,9–1, Bl (6) und (7) 97,26–1 [Mc (14) in Abs.] — [84]) Bl (6) und (7); deren sämtliche Linien liegen in dieser Gegend sehr hoch. — [85]) Bl (4) und (5), Mi (18) 91,8–0. — [86]) Bl (6) und (7) (s. o.!). — [87]) Bl (6) und (7), Mi (18) 86,5–1, Bl (4) und (5) 86,3–3. — [88]) Bl (6) und (7); Mc (14) in Abs., Mi (18) 85,1–1. — [89]) Bl (6) und (7), Bl (4) und (5) 76,3–1. — [90]) Bl (6) und (7). — [91]) Bl (6) und (7). — [92]) Bl (6) und (7), Mi (18), 69,2–1. — [93]) Bl (6) und (7), Bl (7) 61,36–00 Co sicher identisch.

[94]) 1760,4 *s* C	60,1—1	[100]) 1722,7 *s*	22,70-1	[105]) 1709,7 *s*	09,60-2
[95]) 46,7 *m*	46,92-2	[101]) 20,6 *s*	20,52-3	[106]) 02,0 *m*	01,85-4
[96]) 42,7 *m*	—	[102]) 17,9 *s*	17,86-1	[107]) 1679,4 *s*	79,20-3
[97]) 38,4 *s*	38,4—1	[103]) 12,8 *m*	12,83-3	[108]) 73,6 *s*	73,20-3
[98]) 30,8 *s*	30,88-1	[104]) 11,3 *s*	11,30-0	[109]) 70,8 *m*	70,9—2
[99]) 24,0 *m*	23,96-1				

[94]) Bl (4) und (5), Bl (7) 60,46–5 Co, C? dabei, entsprechend meiner Zuordnung (vgl. die beiden anderen Tabellen!). — [95]) Bl (6) und (7). — [96]) Keine der früheren Angaben zeigt einleuchtende Identität. Es mag sich um eine Fremdlinie handeln, die aber sicher weder zu Co noch zu Ni gehört. — [97]) Bl (4) und (5), Bl (6) und (7) 38,54–0, Mc (12) 1738. — [98]) Bl (6) und (7); hier nähern sich die Wellenlängen meinen Angaben, um dann tiefer als diese zu liegen. Bl (4) und (5) 31,1–1. — [99]) Bl (6) und (7); Mc (14) in Abs. — [100]) Bl (6) und (7); Mc (14) in Abs., Mi (18) 23,0–2, dazu 23,0–1 Ni sicher dientisch. — [101]) Bl (6) und (7). — [102]) Bl (6) und (7); Mc (14) in Abs., Bl (4) und (5) 18,0–3, dazu 18,0–2 Co sicher identisch. — [103]) Bl (6) und (7). — [104]) Bl (6) und (7); Mc (14) in Abs., Bl (4) und (5) 11,6–1. — [105]) Bl (6) und (7); Mc (14) in Abs., Mi (18) 09,6–1, Bl (4) und (5) 10,0–2. — [106]) Bl (6) und (7), Bl (4) und (5) 02,3–2. — [107]) Bl (6) und (7). — [108]) Bl (6) und (7), Bl (4) und (5) 73,2–2. — [109]) Bl (4) und (5), Bl (6) und (7) 70,54–3.

Tabelle 2. Kobalt.

[1]) 1993,1 *m*	92,92-1	[10]) 1969,7 *i*	69,6—5	[19]) 1949,7 *i*	49,8—6
[2]) 89,1 *i*	89,1—1	[11]) 63,5 *i*	62,84-2	[20]) 48,5 *s*	48,5—1
[3]) 80,9 *m*	80,62-1	[12]) 61,3 *m*	60,61-1	[21]) 46,6 *i*	46,00-2
[4]) 79,6 *m*	79,32-1	[13]) 59,2 *i*	58,58-5	[22]) 42,5 *i*	41,64-2
[5]) 78,5 *m*	78,18-1	[14]) 57,2 *m*	56,58-5	[23]) 41,2 *m*	41,4—1
[6]) 76,6 *i*	76,3—3	[15]) 55,7 *i*	55,04-3	[24]) 40,0 *i*	40,2—8
[7]) 74,5 *i*	74,38-1	[16]) 54,6 *i*	54,3—4	[25]) 36,8 *i*	36,8 1
[8]) 73,4 *s*	—	[17]) 51,9 *m*	51,31-1	[26]) 34,9 *m*	34,21-1
[9]) 71,6 *m*	71,09-1	[18]) 50,8 *i*	50,5—1	[27]) 34,2 *s*	34,0—2

Anmerkungen zur Tabelle 2. Kobalt.

[1]) Bl (1), Ta (21) 93,3–2. — [2]) L (10), Ta (21) 89,0–5, Bl (1) und (2) 88,85–3; deren Linien liegen alle sehr tief. Mc (15) 89,0 als Ni mit ? bezeichnet in Abs. ist wahrscheinlich damit identisch. — [3]) Bl (1) und (2) (s. o.!). — [4]) Bl (1) und (2) (s. o.!). — [5]) Bl (1) und (2) (s. o.!). — [6]) Ta (21), Bl (1) und (2) 76,25–3 (s. o.!). — [7]) F (9), Ta (21) 74,2–5, Bl (1) und (2) 74,13–3 (s. o.!). — [8]) Bl (8) gibt mehrere schwache Linien für Fe, von denen eine wahrscheinlich damit identisch ist. Denkbar ist, daß es sich bei meiner Angabe um eine Fremdlinie handelt. Sicher ist, daß sie weder zu Fe noch zu Ni gehört. — [9]) Bl (1) und (2) (s. o.!). — [10]) Ta (21), Bl (1) und (2) 69,25–4 (s. o.!). — [11]) Bl (1) und (2). — [12]) Bl (1) und (2). — [13]) Bl (1) und (2). — [14]) Bl (1) und (2). — [15]) Bl (1) und (2), Ta (21) 55,3–5. — [16]) Ta (21), Bl (1) und (2) 53,99–4. — [17]) Bl (1) und (2). — [18]) Ta (21), Bl (1) und (2) 50,09–3. — [19]) Ta (21), F (9) 49,46–20, Bl (1) und (2) 49,31–4, L (10) 50,1–1. — [20]) Ta (21). — [21]) Bl (1) und (2), Ta (21) 46,2–1. — [22]) Bl (1) und (2). — [23]) L (10), Ta (21) 41,6–2, Bl (1) und (2) 40,52–6. — [24]) Ta (21), Bl (1) und (2) 39,41–3. — [25]) L (10), Ta (21) 36,6–4, Bl (1) und (2) 36,26–2. — [26]) Bl (1) und (2), Ta (21) 34,5–2, Mc (12) 1935 Fe wahrscheinlich identisch. — [27]) Ta (21).

[28])	1933,1 *s*	33,0—1	[48])	1871,9 *i*	72,0—1	[68])	1826,1 *m*	26,14–3
[29])	30,8 *ii* C	30,20–1	[49])	67,5 *m br*	67,32–1	[69])	21,6 *m br*	21,49–1
[30])	29,6 *m*	29,7—1	[50])	66,7 *m*	66,6—3	[70])	18,7 *m*	18,85–1
[31])	29,0 *i*	29,0—2	[51])	65,5 *m*	65,71–1	[71])	17,7 *m*	17,84–1
[32])	27,6 *m*	26,97–1	[52])	64,1 *i br*	64,02–4	[72])	15,7 *m*	15,82–1
[33])	19,0 *i*	18,44–3	[53])	62,7 *s*	62,67–1	[73])	14,9 *m*	14,98–1
[34])	16,1 *m*	15,7—1	[54])	61,9 *i*	61,88–2	[74])	14,3 *s*	14,50–1
[35])	10,9 *i*	10,16–1	[55])	57,8 *s*	57,80–1	[75])	13,2 *m*	13,38–2
[36])	09,6 *m*	09,2—1	[56])	53,0 *i*	53,08–3	[76])	12,5 *s*	12,6—2
[37])	05,4 *i*	05,1—1	[57])	51,8 *m br*	51,87–1	[77])	11,5 *i*	11,64–3
[38])	01,5 *m*	01,2—3	[58])	50,7 *m*	50,8—1	[78])	08,4 *i*	08,54–2
[39])	1895,4 *i* Hg?	95,2—3	[59])	46,2 *i*	46,17–4	[79])	05,6 *i*	05,70–3
[40])	92,1 *m*	—	[60])	44,8 *m*	44,8—1	[80])	05,0 *m*	05,15–3
[41])	86,7 *i*	86,3—1	[61])	39,5 *m*	39,52–3	[81])	01,0 *s*	01,29–0
[42])	83,4 *m*	—	[62])	37,8 *i*	37,86–3	[82])	00,5 *s*	00,4—1
[43])	81,9 *ii*	82,14–5	[63])	36,3 *m*	36,3—1	[83])	1798,1 *i*	98,29–2
[44])	79,6 *i*	79,69–3	[64])	35,0 *i*	35,1—3	[84])	94,0 *m*	94,18–2
[45])	77,6 *m*	77,87–2	[65])	32,2 *m*	32,22–3	[85])	92,4 *m*	92,56–2
[46])	75,1 *i*	75,32–4	[66])	31,5 *m*	31,61–2	[86])	91,2 *i*	91,45–2
[47])	72,7 *m*	72,85–3	[67])	27,2 *m*	27,26–2	[87])	90,3 *i*	90,4—4

[28]) Ta (21), ebenso L (10), Bl (1) und (2) 32,41–1. — [29]) Bl (1) und (2) (vgl. die beiden anderen Tabellen!). — [30]) Ta (21), Mc (13) 29,5–9, Bl (1) und (2) 29,06–2. — [31]) Ta (21). — [32]) Bl (1) und (2), L (10) 28,0–2, ebenso Mc (15) in Abs., Ta (21) 28,0–6. — [33]) Bl (1) und (2). — [34]) Ta (21). — [35]) Bl (1) und (2). — [36]) Ta (21). — [37]) Ta (21), L (10) 05,0–1. — [38]) L (10), Bl (1) und (2) 00,83–1. — [39]) Ta (21) (vgl. die Eisentabelle!). — [40]) Bl (7) 92,23–2 als Fe angegeben wahrscheinlich identisch. Fremdlinie? — [41]) Ta (21). — [42]) Bl (8) 83,21–0 als Fe Vak. sicher identisch. Fremdlinie? [vgl. [8]) und [40])!]. — [43]) Bl (7), Bl (2) 81,52–1, Ta (21) 82,0–3 Fe sicher identisch. — [44]) Bl (7), Ta (21) 80,0–1, das gleiche als Fe angegeben sicher identisch. — [45]) Bl (7). — [46]) Bl (7). — [47]) Bl (7), Bl (1) 72,44–1. — [48]) Ta (21), Bl (7) 72,30–4. — [49]) Bl (7), Ta (21) 67,9–1. — [50]) Ta (21), Bl (7) 66,91–1. — [51]) Bl (7). — [52]) Bl (7) mit diffus bezeichnet entsprechend meinem *br* verbreitert. — [53]) Bl (7), Ta (21) 63,0–2, Mc (12) 1863 Fe identisch? — [54]) Bl (7), Ta (21) 62,1–2, dazu 62,0–1 Fe sicher identisch. — [55]) Bl (7). — [56]) Bl (7), Mc (13) 53,0–10, Ta (21) 53,4–2. — [57]) Bl (7), dazu 52,14–1 entsprechend meinem *br*? Ta (21) 52,0–3, Mc (14) 51,86 mit Fe? bezeichnet wahrscheinlich identisch. — [58]) Ta (21), Bl (7) 50,82–2. — [59]) Bl (7), Ta (21) 46,3–1. — [60]) L (10), Bl (7) 44,94–2, Ta (21) 45,1–4. — [61]) Bl (7). — [62]) Bl (7). — [63]) Ta (21), Bl (7) 36,46–2, L (10) 36,5–1 mit Hg? versehen. — [64]) Bl (4) und (5), Bl (7) 35,17–4, Ta (21) 34,7–1, Mc (12) 1835 Fe sicher identisch. — [65]) Bl (7). — [66]) Bl (7). — [67]) Bl (7). — [68]) Bl (7). — [69]) Bl (7), dazu 21,99–3 wahrscheinlich entsprechend meinem *br*, L (10) 21,4–1 mit Hg? v. s., Bl (4) und (5) 21,2–2. — [70]) Bl (7), Bl (4) und (5) 18,5–1, dazu 18,6–1 Fe mit sehr diff. bezeichnet wahrscheinlich identisch. — [71]) Bl (7). — [72]) Bl (7). — [73]) Bl (7), Mc (12) 1815 wahrscheinlich identisch. — [74]) Bl (7). — [75]) Bl (7), L (10) 13,5–1, Bl (4) und (5) 13,6–1 Fe sehr diff. wahrscheinlich identisch. — [76]) Bl (4) und (5), Bl (7) 12,71–1. — [77]) Bl (7). — [78]) Bl (7), Bl (4) und (5) 08,2–1, dazu 08,4–1 Fe mit sehr diff. bezeichnet wahrscheinlich identisch. — [79]) Bl (7). — [80]) Bl (7). — [81]) Bl (7). — [82]) Bl (4) und (5) mit sehr schwach bezeichnet entsprechend meinem *s*, Bl (7) 00,66–0. — [83]) Bl (7), Bl (4) und (5) 1797,8–2, L (10) 98,5–3. — [84]) Bl (7). — [85]) Bl (7). — [86]) Bl (7), Bl (4) und (5) 91,6–1. — [87]) Bl (4) und (5), Bl (7) 90,45–2.

[88])	1789,1 *i br*	89,0—1	[97])	1773,4 *i br*	73,46-2	[106])	1726,1 *ss*	26,12-1
[89])	87,1 *i*	86,9—3	[98])	67,3 *s*?	67,42-0	[107])	16,3 *s*	16,17-2
[90])	86,3 *m br*	86,55-1	[99])	60,4 *i* C	60,46-5	[108])	08,0 *s*	07,81-3
[91])	84,1 *m*	84,29-2	[100])	56,0 *m*	56,09-2	[109])	02,8 *s*	02,8—2
[92])	83,0 *i*	83,23-4	[101])	51,1 *s*	51,20-1	[110])	1698,0 *s*	97,91-2
[93])	80,1 *i*	80,0—1	[102])	45,7 *m*	—	[111])	96,0 *m*	96,1—3
[94])	78,1 *s*	78,45-0	[103])	36,3 *s*	36,17-2	[112])	89,9 *ss*	89,72-1
[95])	77,2 *i*	77,1—1	[104])	35,4 *ss*	35,35-1	[113])	83,7 *ss*	83,56-2
[96])	74,5 *m*	74,62-2	[105])	32,5 *s*	32,5—1	[114])	82,9 *ss*	82,69-2

[88]) Bl (4) und (5), Bl (7) 89,26-3. — [89]) Bl (4) und (5), Bl (7) 87,38-2. — [90]) Bl (7) mit diff. bezeichnet entsprechend meinem *br*. — [91]) Bl (7). — [92]) Bl (7), Bl (4) und (5) 82,6-3, Mc (12) 1783 Fe wahrscheinlich identisch. — [93]) Bl (4) und (5), Bl (7) 80,26-3. — [94]) Bl (7). — [95]) Bl (4) und (5), Bl (7) 77,31-3. — [96]) Bl (7). — [97]) Bl (7), dazu 73,86-4 wahrscheinlich entsprechend meinem *br*. — [98]) Bl (7), L (10) 67,6-1. Meine Zuordnung scheint also bestätigt. — [99]) Bl (7) ebenfalls mit C? bezeichnet (vgl. die beiden anderen Tabellen!), Bl (4) 60,0-5. — [100]) Bl (7), Bl (4) und (5) 56,3-1. — [101]) Bl (7) mit diff. bezeichnet entsprechend meinem *s*, Bl (4) und (5) 51,5-2. — [102]) Mi (18) 45,9-0 Fe und Mc (13) 46,0-6 Ni identisch? Fremdlinie? — [103]) Bl (7). — [104]) Bl (7) mit diff. bezeichnet entsprechend meinem *ss*, Bl (4) und (5) 35,8-1. — [105]) L (10), Bl (7) 32,44-2, Bl (4) und (5) 32,5-1 Fe wahrscheinlich identisch. — [106]) Bl (7); Mc (15) in Abs., Bl (4) und (5) 26,3-1. — [107]) Bl (7), Bl (4) und (5) 15,9-2. — [108]) Bl (7). — [109]) Bl (4) und (5), Bl (7) 02,69-2. — [110]) Bl (7), Bl (4) und (5) 1698,3-2. — [111]) Bl (4) und (5), Bl (7) 95,88-3. — [112]) Bl (7), dazu 89,64-0, Bl (4) und (5) 89,6-2 diff. entsprechend meinem *ss*, Mi (18) 89,7-0 Fe identisch? — [113]) Bl (7). — [114]) Bl (7), Bl (4) und (5) 83,2-3.

Tabelle 3. Nickel.

[1])	1994,8 *m*	95,17-4	[5])	1964,1 *i*	63,97-5	[9])	1939,2 *i*	38,91-4
[2])	89,4 *m*	89,28—	[6])	56,5 *i*	56,28-4	[10])	35,7 *m* Al?	35,71-3
[3])	81,8 *i*	81,89-5	[7])	53,1 *m*	53,43-8	[11])	30,7 *ii* C	—
[4])	74,0 *m*	73,96-5	[8])	52,1 *i*	52,23-0	[12])	23,0 *m vw*	22,88-1

Anmerkungen zur Tabelle 3. Nickel.

[1]) Bl (1) und (2), Mz (16) 1994,40 in Ni I eingeordnet wie auch R (19) 94,29-2. — [2]) Mz (16), Bl (1) und (2) 89,56-5, Bl (8) 89,41-00 und Bl (2) 89,45-2, beide als Fe angegeben sicher damit identisch. — [3]) Bl (1) und (2) Mc (13) 82,0-2, R (19) 81,61-2 in I eing. wie auch Mz (16) 81,48. — [4]) Bl (1) und (2), Bl (8) 74,14-00 Fe sicher damit identisch. — [5]) Bl (1) und (2), Mz (16) 63,89 in I eing. wie auch R (19) 63,85-1, Bl (2) 64,07-2 Fe und Bl (8) 64,03-4 Fe sicher identisch. — [6]) Bl (1) und (2). Deren Werte liegen alle sehr tief. Bl (2) 56,49-1 Fe und Bl (8) 56,37-1 Fe wahrscheinlich identisch. — [7]) Sh (20) in II eing. wie auch Mz (17) 53,44, Bl (1) und (2) 52,71-4 (s. o.!). — [8]) L (11) in II eing. wie auch Mz (17) 51,94-F, Bl (1) und (2) 51,86-4 (s. o.!), Bl (2) 51,90-4 Fe und Bl (8) 51,89-3 Fe wahrscheinlich identisch. — [9]) Bl (1) und (2) (s. o.!), Mz (17) 39,60-F in II eing. wie auch L (11) 39,71-4, Ta (21) 39,3-2 Fe wahrscheinlich identisch. — [10]) Bl (1) und (2), Ta (21) 35,5-1 Co wahrscheinlich identisch. — [11]) Vgl. die beiden anderen Tabellen! — [12]) Bl (1) und (2).

[13])	1915,1 *m*	14,85–1	[30])	1841,8 *m*	42,07–1	[48])	1798,4 *m*	98,93–1
[14])	03,2 *m*	02,70–1	[31])	40,4 *i*	40,4 —	[49])	94,9 *i*	94,90—
[15])	02,4 *i*	02,3—2	[32])	36,9 *m*	37,15–2	[50])	93,0 *i*	92,88—
[16])	1893,5 *ss*	93,52–1	[33])	32,6 *m*	32,68–2	[51])	91,7 *m*	92,05–3
[17])	90,0 *i*	89,53–2	[34])	30,0 *i*	29,96—	[52])	91,0 *m*	91,41–3
[18])	85,8 *m*	85,32–3	[35])	28,4 *m vw*	28,77–2	[53])	90,4 *m*	90,5—4
[19])	82,6 *i*	82,7 —	[36])	23,1 *i*	23,09—	[54])	88,4 *i*	88,54—
[20])	81,1 *m*	81,14–4	[37])	19,3 *i*	19,29—	[55])	86,9 *i*	87,40–3
[21])	68,2 *m*	67,57–1	[38])	15,4 *m*	15,78–3	[56])	84,9 *i*	85,41–4
[22])	67,7 *s*	—	[39])	11,7 *i*	11,73—	[57])	82,7 *i*	82,71—
[23])	58,7 *i*	58,73—	[40])	10,4 *i*	10,40—	[58])	81,2 *i*	81,24—
		58,68–F	[41])	09,3 *s*	09,70–1	[59])	79,5 *m*	79,80–2
[24])	54,2 *i br*	54,16–6	[42])	07,3 *i*	07,19—	[60])	78,7 *m*	79,05–2
[25])	53,3 *s*	53,69–1	[43])	06,4 *m*	06,7—1	[61])	76,9 *m*	77,11–2
[26])	49,5 *i*	49,54–5	[44])	04,4 *i*	04,47—	[62])	75,9 *i br*	75,94—
[27])	47,4 *i*	47,47–6	[45])	01,5 *i*	02,02–3	[63])	73,8 *m*	73,85–6
[28])	45,1 *m*	45,37–1	[46])	00,0 *m*	00,56–2	[64])	71,5 *i*	71,55—
[29])	43,3 *i*	43,60–3	[47])	1799,1 *s*	99,50–0			

[13]) Bl (1) und (2). — [14]) Bl (1) und (2), Ta (21) 03,0–1 einmal als Fe und einmal als Co sicher identisch. — [15]) Mc (13). — [16]) Sh (20) in II eing. wie auch Mz (17) 1893,65–F, Bl (1) und (2) 93,00–2. — [17]) Bl (1) und (2), Ta (21) 90,1–1 Co sicher identisch. – [18]) Bl (1) und (2), Ta (21) 85,8–2 Fe und Bl (7) 86,02–0 Fe sicher identisch. — [19]) Mz (16), Bl (8) 82,43–1 Fe Vak. und Ta (21) 82,4–1 Co sicher identisch. — [20]) Sh (20) in II eing. wie auch Mz (17) 81,28–F, Bl (1) und (2) 80,51–4, Ta (21) 81,1–2 Fe und 81,2–3 Co sicher identisch. — [21]) Bl (1) und (2). — [22]) Es mag sich um eine Fremdlinie handeln; keinesfalls um Fe oder Co. — [23]) Mz (17), Mi (18) 58,7–0, Bl (7) 58,71–5, Bl (1) und (2) 57,99–3. — [24]) Bl (7), Mi (18) 54,2–1, dabei Al?, Mz (17) 54,14, Mc (13) 54,5–6, Bl (1) und (2) 53,41–3, Ta (21) 54,2–2 Co sicher identisch. — [25]) Bl (7). — [26]) Bl (7), dazu 49,48–3 Co sicher identisch, Mz (17) 49,30, Mi (18) 49,7–0, Mc (13) 49,7–5. — [27]) Bl (7), dazu 47,51–1 Co sicher identisch, Mi (18) 47,5–0, Mz (17) 47,22, Ta (21) 47,5–1 Fe sicher identisch. — [28]) Bl (7). Dessen Werte liegen hier alle sehr hoch. — [29]) Bl (7) (s. o.!), Ta (21) 43,5–1 Co sicher identisch. — [30]) Bl (7). — [31]) Mz (16), Bl (7) 40,32–3. — [32]) Bl (7). — [33]) L (11) in II eing. Bl (7) 32,98–2. — [34]) Mz (17), Mi (18) 30,0–1, Bl (7) 30,37–6. — [35]) Bl (7) mit diff. bezeichnet entsprechend meinem *vw*, dazu 28,50–0 Co sicher identisch. — [36]) Mz (17), Mi (18) 23,0–1, Bl (7) 23,41–6, dazu 23,17–4 Co sicher identisch, Bl (3), (4) und (5) 22,7–2. — [37]) Mz (17), Mi (18) 19,2–0, Bl (3), (4) und (5) 19,0–1, Bl (7) 19,72–5, dazu 19,47–1 Co sicher identisch. — [38]) Bl (7). — [39]) Mz (17), Bl (7) 12,07–4 [von Sh (20) in II eing.], Mi (18) 11,3–1. — [40]) Mz (17), Bl (7) 10,93–4, dazu 10,68–00 Co sicher identisch. — [41]) Bl (7). — [42]) Mz (17). — [43]) Mc (13) und Bl (3), (4) und (5), Bl (7) 06,98–3. — [44]) Mz (17) in II eing. wie auch L (11) 04,50–5, Bl (3), (4) und (5) 04,2–1, Bl (7) 04,96–4. — [45]) Bl (7). — [46]) Bl (7). — [47]) Bl (7). — [48]) Bl (7). — [49]) Mz (17) in II eing. Mi (18) 94,7–0, Bl (7) 95,35–5. — [50]) Mz (17) in II eing. Bl (7) 93,51–3. — [51]) Bl (7). — [52]) Bl (7), Mi (18) 91,1–1, Bl (3), (4) und (5) 90,8–2. — [53]) Mc (13), Bl (7) 90,81–3. — [54]) Mz (17) in II ein, wie auch L (11) 88,57–6, Mi (18) 88,1–0, Bl. (7) 88,90–5. — [55]) Bl (7). — [56]) Bl (7). — [57]) Mz (17), Bl (7) 83,16–3. — [58]) Mz (17), Bl (7) 81,66–3. — [59]) Bl (7), Bl (3), (4) und (5) 79,2–1. — [60]) Bl (7). — [61]) Bl (7). — [62]) Mz (17), Mi (18) 76,0–1, dabei Al?, Bl (3), (4) und (5) 75,8–2, Bl (7) 76,16–1, dazu 76,30–4; entspricht wahrscheinlich meinem *br* — [63]) L (11), Mz (17) 73,98 in II eing. Bl (7) 74,22–3. — [64]) Mz (17) in II eing. Bl (7) 71,80–3.

[65])	1769,7 *i*	69,68—	[80])	1742,1 *i*	42,06—	[95])	1721,3 *m*	21,24—
[66])	68,0 *i*	67,96—	[81])	41,5 *m*	41,60—	[96])	20,8 *s*	—
[67])	66,5 *s*	—	[82])	40,9 *m*	41,2—2	[97])	20,1 *s*	20,0—5
[68])	64,7 *i*	64,67—	[83])	38,9 *i*	38,77—	[98])	19,5 *i*	19,50—
[69])	62,4 *m*	62,56-2	[84])	38,3 *i*	38,28—	[99])	19,0 *s*	18,59-1
[70])	60,5 *i* C	60,52—	[85])	36,1 *m*	35,92-2	[100])	18,4 *m*	18,12-3
[71])	58,5 *s*	58,54-0	[86])	33,8 *m*	33,59-1	[101])	16,9 *m* C ?	16,71-2
[72])	57,0 *m*	57,18-1	[87])	33,2 *i*	33,18—	[102])	16,0 *m*	15,94—
[73])	54,8 *m*	54,82—	[88])	30,5 *m*	30,38-2	[103])	15,4 *i*	15,33—
[74])	53,1 *i*	53,05—	[89])	29,4 *s*	29,4—3	[104])	14,8 *m*	14,8—6
[75])	52,5 *m*	52,53-3	[90])	28,8 *s*	28,57-1	[105])	13,9 *s*	13,68-0
[76])	51,9 *m*	51,93—	[91])	27,7 *s*	27,63-1	[106])	11,9 *s*	11,73-1
[77])	48,3 *m*	48,32—	[92])	24,4 *m*	24,41—	[107])	09,9 *i*	09,8—2
[78])	47,7 *m*	47,71-2	[93])	23,8 *m*	23,74—	[108])	08,6 *m*	08,62—
[79])	47,0 *i*	47,02—	[94])	22,3 *i*	22,29—	[109])	07,4 *i*	07,39—

[65]) Mz (17), Bl (7) 69,96–5, Mi (18) 69,3–2, Bl (3), (4) und (5) 69,3–3, Bl (4) und (5) 69,7–2 Fe und 69,8–1 Co wahrscheinlich identisch. — [66]) Mz (17), Mc (13) 67,8–9, Bl (7) 68,30–4, Bl (4) und (5) 68,2–1 Co wahrscheinlich identisch. — [67]) Keine Analogie bei früheren Autoren, Fremdlinie? — [68]) Mz (17), Bl (7) 64,84–5, Mi (18) 64,5–1. — [69]) Bl (7), Bl (4) und (5) 62,2–2 Fe wahrscheinlich identisch. — [70]) Mz (17) (vgl. die beiden anderen Tabellen!). — [71]) Bl (7), Mc (13) 58,7–1, Bl (4) und (5) 58,5–1 Fe wahrscheinlich identisch. — [72]) Bl (7). — [73]) Mz (17) in II eing. wie auch L (11) 54,90–3, Bl (7) 54,93–3. — [74]) Mz (17), Bl (7) 53,22–4. — [75]) Bl (7), Mi (18) 52,7–2. — [76]) Mz (17) in II eing. L (11) 51,99–5, Bl (3), (4) und (5) 51,9–3. — [77]) Mz (17) in II eing. wie auch L (11) 48,37–7, Bl (7) 48,31–3. — [78]) Bl (7), dazu 47,79–2 Co sicher identisch. — [79]) Mz (17) in II eing. Bl (7) 46,49–3, Bl (3), (4) und (5) 46,9–3, Mi (18) 47,2–2. — [80]) Mz (17), Bl (7) 42,10–2. — [81]) Mz (17) in II eing. wie auch L (11) 41,63–7, Bl (7) 41,61–3, Mi (18) 41,7–1. — [82]) Bl (3), (4) und (5). — [83]) Mz (17), Bl (7) 38,76–3, dazu 38,80–2 Co sicher identisch, ebenso Bl (4) und (5) 39,0–1 Co. — [84]) Mz (17), Bl (7) 38,21–3. Mi (18) 38,4–1, Bl (3), (4) und (5) 38,0–2, Mc (12) 1738 Fe wahrscheinlich identisch. — [85]) Bl (7). — [86]) Bl (7), dazu 33,64–00 Co sicher identisch. — [87]) Mz (17), Mi (18) 33,2–0, Bl (7) 32,99–3, Mc (14) 32,99 in Abs. als Fe? bezeichnet sicher identisch, Bl (3), (4) und (5) 32,9–1. — [88]) Bl (7), dazu 30,56–1 Co sicher identisch, Bl (3), (4) und (5) 30,1–1. — [89]) Mc (13), Bl (7) 29,22–1. — [90]) Bl (7). — [91]) Bl (7), dazu 27,71–0 Co sicher identisch. — [92]) Mz (17) in II eing. Bl (3), (4) und (5) 24,3–2, Bl (7) 24,26–3. — [93]) Mz (17) in II eing. Bl (7) 23,70–3. — [94]) Mz (17), Bl (3), (4) und (5) 22,3–2, Mc (13) 22,2–3, Bl (7) 22,14–3. — [95]) Mz (17), Bl (7) 21,03–2. Dessen Werte haben sich langsam meinen genähert und sind immer noch im Fallen begriffen. — [96]) Fremdlinie? — [97]) Mc (13), Bl (7) 20,00–0 Co sicher identisch. — [98]) Mz (17), Bl (3), (4) und (5) 19,5–3, Bl (7) 19,27–4, Mc (14) 1934 in Abs. mit Fe? bezeichnet sicher identisch. — [99]) Bl (7), Mi (18) 19,2–1. — [100]) Bl (7), dazu Bl (6) und (7) 18,35–2 Fe [Mc (14) in Abs. mit Fe? bezeichnet] sicher identisch. — [101]) Bl (7), L (10) 16,8–8 im Co-Spektrum beobachtet als C angegeben entsprechend meiner Zuordnung. — [102]) Mz (17), Bl (7) 15,82–2. — [103]) Mz (17) in II eing. Mi (18) 15,2–2, ebenso Bl (3), (4) und (5), Bl (7) 15,12–4, dazu Bl (6) und (7) 15,40–1 Fe sicher identisch. — [104]) Mc (13), Bl (7) 14,54–2. — [105]) Bl (7), dazu 13,82–0 Co sicher identisch. — [106]) Bl (7). — [107]) Bl (3), (4) und (5), Mi (18) 09,9–2, Mz (17) 09,74 in II eing. wie auch L (11) 09,72–5, Bl (7) 09,69–6, Mc (13) 09,5–6. — [108]) Mz (17), Bl (7) 08,40–2, dazu Bl (6) u. (7) 08,47–1 Fe sicher identisch. — [109]) Mz (17), Mi (18) 07,4–2, Bl (3), (4) und (5) 07,3–2, Mc (13) 07,3–3, Bl (7) 07,20–4, dazu Bl (6) und (7) 07,23–0 Fe [Mc (14) in Abs. als Fe?] sicher identisch.

[110])	1706,2	*s*	05,93–1	[115])	1699,3	*s vw*	98,89–1	[120])	1691,1	*ss*	90,55-0
[111])	04.7	*m*	04,67—	[116])	98,2	*m*	98,3—2	[121])	90,5	*s*	90,59—
[112])	04,2	*ss*	04,3—1	[117])	95,7	*s*	95,37-1	[122])	88,0	*i*	88,0—2
[113])	03,5	*s*	03,49-4	[118])	94,5	*ss*	94,10-0	[123])	86,2	*s*	86,10-1
[114])	01,7	*m*	01,64—	[119])	92,6	*i*	92,5—8	[124])	72,4	*s*	72,7—1

[110]) Bl (7), dazu 05,98–0 Co und Bl (6) und (7) 06,00–0 Fe sicher identisch. — [111]) Mz (17), Bl (7) 04,44–2, dazu Bl (6) und (7) 04,42–00 Fe sicher identisch, Mc (14) 04,75 in Abs. als Fe? sicher identisch. — [112]) Bl (3), (4) und (5), Bl (7) 03,90–1, Mc (14) 04,00 Fe? sicher identisch. — [113]) L (11) in II eing. wie auch Mz (17) 03,45, Bl (7) 03,23–2. — [114]) Mz (17), Bl (3), (4) und (5) 01,6–1, Bl (7) 01,43–2. — [115]) Bl (7). — [116]) Mc (13), Bl (3), (4) und (5) 98,5–1, Bl (7) 97,83–2. — [117]) Bl (7). — [118]) Bl (7), Mi (18) 94,3–1 Fe wahrscheinlich identisch. — [119]) Mc (13), Bl (3), (4) und (5) 92,7–3, Mz (17) 92,44 Einordnung unsicher, Mi (18) 92,4–2, Bl (7) 92,29–5. — [120]) Bl (7). — [121]) Mz (17), Bl (7) 90,18–1. — [122]) Bl (3), (4) und (5), Mi (18) 87,9–1, Mc (13) 87,9–4, Mz (17) 87,75, Bl (7) 87,69–4. — [123]) Bl (7) (relativ zu hoch). Mi (18) 86,2–1 Fe und Bl (4) und (5) 86,3–1 Fe sehr diff. wahrscheinlich identisch. — [124]) Bl (3), (4) und (5), Mi (18) 72,2–1, dazu 72,3–1 Fe sicher identisch, Bl (7) 72,01–2.

Berichtigung: Bl (4) enthält *keine* Nickellinien, wurde hier nur versehentlich mit Bl (3) und (5) genannt.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, physikalisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

Über die β-Spektren von ThB + C + C″.

Von **Kan Chang Wang** in Berlin-Dahlem.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Dezember 1933.)

Die β-Spektren von ThB + C + C″ und von ThC + C″ werden im Magnetfeld mittels des Geiger-Müller-Zählrohres aufgenommen, um die relative Intensität der stärksten β-Gruppen auszumessen und das Ende der primären Spektra von ThB und ThC″ zu bestimmen.

Einführung. Die sogenannten natürlichen β-Strahlspektren der radioaktiven Substanzen verdanken ihren Ursprung bekanntlich dem „inneren" Photoeffekt der vom radioaktiven Atomkern ausgesendeten γ-Strahlen. Der durch den radioaktiven Zerfall angeregte Atomkern kann entweder unter Emission eines γ-Quants $h\nu$ in einen Zustand kleinerer Energie übergehen oder der Übergang erfolgt strahlungslos unter gleichzeitiger Auslösung eines Elektrons (β-Strahles) aus dem *K*-, *L*-, *M*-Niveau der eigenen Elektronenhülle. Die Energie des β-Strahles ist, wie leicht ersichtlich, gegeben durch die Gleichung

$$E_\beta = h\nu_\gamma - A,$$

wenn A die Ablösungsarbeit des betreffenden Elektronenniveaus bedeutet. Das so entstehende β-Strahlspektrum vermittelt also die Kenntnis der vom Atomkern ausgesendeten γ-Linien, die mit dem Aufbau des Kernes in ähnlicher Weise verknüpft sein müssen wie die charakteristischen Röntgen- und optischen Spektren mit der Anordnung der äußeren Elektronenhülle. Es ist natürlich von Interesse, festzustellen, mit welcher Häufigkeit die beiden Prozesse vor sich gehen, nämlich γ-Emission bzw. strahlungsloser Übergang des angeregten Kernes unter gleichzeitiger β-Strahlenemission.

Die ersten Versuche, die Wahrscheinlichkeit des inneren Photoeffektes bei radioaktiven Substanzen zu bestimmen, sind von Ellis und Skinner[1]) für die intensive γ-Linie von RaB ausgeführt worden. Später haben Ellis und Aston[2]) auf Grund genauer Schwärzungsmessungen die Intensität der stärksten β-Linien von RaB und RaC bestimmt und aus dieser Intensität die Intensität der auslösenden γ-Linien abzuleiten versucht. Wenn p die Wahrscheinlichkeit eines Quantenüberganges mit der Energie $h\nu$ be-

[1]) C. D. Ellis u. H. W. Skinner, Proc. Roy. Soc. London (A) **105**, 185, 1924. — [2]) C. D. Ellis u. W. Aston, ebenda **129**, 180, 1930.

zeichnet, α^K, α^L, α^M ... die Wahrscheinlichkeit, daß der Übergang strahlungslos erfolgt unter Auslösung eines K-, L-, M-, ...-Elektrons, so ist offenbar die Intensität der aus dem K-, L-, M-, ...-Niveau stammenden β-Strahlen bzw.

$$p\,\alpha^K,\ p\,\alpha^L \text{ usw.}$$

und die Intensität des zugehörigen γ-Strahles ist dann

$$J_\gamma = p\,(1-\alpha),\ \text{wenn}\ \alpha = \alpha^K + \alpha^L + \alpha^M + \ldots$$

Die Größe $J_\gamma = p\,(1-\alpha)$ wurde von Ellis und Aston für die untersuchten γ-Strahlen dadurch bestimmt, daß sie die Intensität der von diesen γ-Strahlen in Platin in der K-Schale ausgelösten β-Strahlen wieder photometrisch maßen und für den Photoabsorptionskoeffizienten τ_K^{Pt} eine empirische Formel zugrunde legten. Auf diese Weise erhielten sie wenigstens angenäherte Absolutbestimmungen der p-Werte für verschiedene γ-Linien von Ra B und Ra C. Für das Ra D, bei dessen Zerfall nur eine einzige γ-Linie von 261 X-E. emittiert wird, hat v. Droste[1]) mittels Wilson-Aufnahmen die Größen p und α bestimmt. Die Energie der γ-Strahlen ist hier kleiner als die K-Ablösungsarbeit, so daß sie nur in den L-, M-, N-, ...-Niveaus wirksam sein kann. v. Droste hat einerseits die Intensität J_γ der γ-Strahlung [also die Größe $p\cdot(1-\alpha)$] aus der Zahl von Photoelektronen, die die γ-Strahlen in der Wilson-Kammer auslösten, bestimmt. Außerdem erhielt er die Größe $p\,\alpha^L$, indem er die Intensität der im eigenen Atom angeregten L-Strahlung durch Auszählung der in der Kammer ausgelösten Photo- und Compton-Elektronen feststellte und natürlich die aus anderen Messungen bekannte Häufigkeit strahlungsloser Übergänge in das L-Niveau berücksichtigte. Aus dem natürlichen β-Strahlspektrum des Ra D ist das Intensitätsverhältnis von $\alpha^L : \alpha^M : \alpha^N$ angenähert bekannt, so daß aus dem gemessenen α^L die Größen α^M und α^N berechnet werden konnten. Es ergab sich für $J_\gamma = 3{,}6\,\%$ in guter Übereinstimmung mit den von S. Bramson[2]) und E. Stahel und G. J. Sizoo[3]) auf anderen Wegen erhaltenen Werten. Für $\alpha^L + \alpha^M + \alpha^N$ wurde $0{,}96_4$ gefunden, ein Wert, den auch größenordnungsmäßig E. Stahel[4]) bei Zählungen mit dem Spitzenzähler erhalten hat. Daraus folgt für die Größe p der angenäherte Wert $p = 1$, d. h. jeder zerfallende Ra D-Kern ergibt beim Zerfall eine Anregung von 47000 Volt. Die Methode der Wilson-Aufnahmen ist beim Vorhandensein mehrerer γ-Linien außerordentlich mühsam und langwierig. D. Skobelzyn[5]) hat sie für relative Intensitätsmessungen der γ-Linien

[1]) G. v. Droste, ZS. f. Phys. **84**, 17, 1933. — [2]) S. Bramson, ebenda **66**, 721, 1930. — [3]) E. Stahel u. G. J. Sizoo, ebenda **66**, 741, 1930. — [4]) E. Stahel, ebenda **68**, 1, 1931. — [5]) D. Skobelzyn, ebenda **43**, 354, 1927; **58**, 595, 1929.

von Ra B + C benutzt, aber seine Genauigkeit ist erheblich geringer als die von Ellis und Aston erzielte. Die von Ellis und Aston angewendete photographische Methode bietet gleichfalls verschiedene Schwierigkeiten, denn der Schwärzungsgrad der Linien auf der Platte hängt nicht nur von der Zahl der auftreffenden β-Teilchen, sondern auch von ihrer Energie ab. Diese letzte Abhängigkeit kann man nur durch sehr umständliche Eichung und Rechnung ermitteln. Die gemessenen Intensitäten müssen deshalb vielfach korrigiert werden, bevor man das endgültige Resultat erhält. Daher schien es nicht unwichtig, die Intensität der β-Strahlgruppen auf einem anderen, direkten Weg zu bestimmen. Als geeignet hierfür erwies sich eine Zählung im Magnetfeld unter Verwendung des Geiger-Müllerschen Zählrohres. Die Versuche, über die nachstehend berichtet werden soll, sind für die stärkeren Linien von Th B + C + C″ ausgeführt worden.

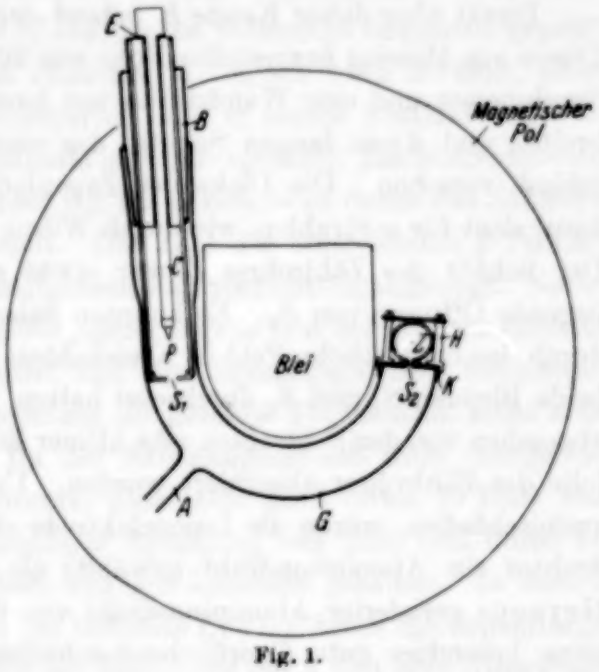


Fig. 1.

Versuchsanordnung. Die von dem radioaktiven Präparat ausgehenden β-Strahlen wurden in der üblichen Weise durch das Magnetfeld fokussiert und in den Fokus der Strahlen das Fenster des Geiger-Müller-Zählrohres gebracht. Der benutzte Apparat ist in Fig. 1 dargestellt. Das Glasrohr G hatte 15 mm Innendurchmesser und 1 mm Wandstärke und war zwischen S_1 und S_2 halbkreisförmig gebogen mit einem Radius von 34 mm. Als β-Strahlenquelle diente eine aus Elektronmetall hergestellte Spitze P von etwa 0,1 mm Durchmesser, die durch Abstreichen eines Th B + C + C″-Präparates aktiviert wurde. Die Verwendung dieser Legierung bot mehrfach Vorteile. Es ist erstens die Reflektion der β-Strahlen an einer Unterlage aus Elektronmetall sehr gering, da Elektronmetall vorwiegend aus Magnesium, also einem sehr leichten Element, besteht. Zweitens besitzt diese Legierung eine große Härte. Man konnte das Th B + C + C″ durch Abstreichen von einem aktivierten Platinblech auf die Elektronmetallspitze übertragen, ohne daß selbst bei mehrmaligem Abstreichen die Spitze eine nachweisbare Verformung erlitt. Dieser Präparatträger P konnte

an einem Messingstift C festgeschraubt werden, welcher wieder durch den Kernschliff B hindurch in das Glasrohr eingeführt wurde. Durch geeigneten Anschlag wurde es erreicht, daß sich die Spitze P stets genau an derselben Stelle befand, nämlich gut zentriert in bezug auf die 10 mm darunter befindliche Blende S_1. Diese Blende bestand aus einem Aluminiumblech von 2,0 mm Dicke und hatte einen Öffnungsdurchmesser von 3 mm. Eine zweite Blende S_2 befand sich am anderen Ende des Glasrohres in einer Hartgummikappe K, die gleichzeitig als Verschluß dieses Rohres diente. Sie war in der Mitte der Kappe als schlitzförmige Öffnung von 0,7 mm Breite und 4 mm Länge angebracht.

Direkt über dieser Kappe K befand sich das Geiger-Müller-Zählrohr Z. Dieses aus Messing hergestellte Rohr war 20 mm lang, hatte 10 mm Innendurchmesser und eine Wandstärke von 1 mm. Es war mit einem 1,1 mm breiten und 4 mm langen Schlitz, den eine Zaponlackfolie luftdicht verschloß, versehen. Die Dicke der Zaponlackfolie entsprach 4,5 mm Luftäquivalent für α-Strahlen, wie durch Wilson-Aufnahmen festgestellt wurde. Der Schlitz des Zählrohres Z war etwas größer als die direkt darunter liegende Öffnung von S_2. Es konnten daher alle von P ausgehenden und durch das magnetische Feld in Kreisbahnen abgelenkten β-Strahlen, welche beide Blenden S_1 und S_2 durchsetzt hatten, auch in das Zählrohr gelangen, abgesehen von den β-Strahlen sehr kleiner Energie, die durch die Verschlußfolie des Zählrohres absorbiert wurden. Um Störungen des Magnetfeldes auszuschließen, wurde als Innenelektrode statt des meist üblichen Eisendrahtes ein Aluminiumdraht gewählt; als geeignet erwies sich ein von Heraeus gelieferter Aluminiumdraht von 0,1 mm Stärke, der sich durch seine besonders gute Oberflächenbeschaffenheit auszeichnete. Die Vorbehandlung dieses Drahtes bestand nur in seiner Reinigung mit Benzol und Alkohol zur Entfernung von Fettspuren.

Hier seien noch kurz die Vorteile betont, die das Geiger-Müller-Zählrohr als Meßinstrument bietet. Es kann fast beliebig klein gemacht werden, was bei Messungen im Magnetfeld von großer Wichtigkeit ist. Vor allen Dingen aber gibt es die Zahl der eintretenden β-Strahlen unabhängig von ihrer Energie an, was z. B. bei Verwendung einer Ionisationskammer nicht der Fall ist. Außerdem zählt das Zählrohr schon bei einigen Zentimetern Druck quantitativ die β-Strahlen und da das Zählrohr durch eine möglichst dünne Folie verschlossen werden mußte, um auch langsame Strahlen noch durchzulassen, so wurde der Druck im Zähler so gewählt (7 cm Luft), daß die Folie gegenüber dem Normaldruck außen keine zu starke Belastung auszuhalten hatte.

Da das Glasrohr bei den Messungen auf Hochvakuum (etwa 10^{-4} mm Hg) ausgepumpt werden mußte, war der Schlitz S_2 mit einer ganz dünnen Zaponlackfolie (weniger als 1,0 mm Luftäquivalent) verschlossen. Das Ansatzrohr A führte zum Pumpensystem. Nach jeder Einführung des Präparates wurde die Stelle E luftdicht verwachst. Die Hartgummikappe K trug zwei Messinghalter H. In diese konnte das Zählrohr hineingelegt, genau justiert und seine Lage durch Marken fixiert werden. Dadurch war die Möglichkeit gegeben, das Zählrohr bei einem eventuellen Versagen auszuwechseln. Dieser Fall trat tatsächlich einmal, und zwar schon nach den ersten Messungen ein, dann aber wurde die ganze Untersuchung mit dem gleichen Zählrohr in unveränderter Lage durchgeführt. Vor seiner Benutzung wurde das Zählrohr in besonderen Versuchen eingehend geprüft. Zu diesem Zwecke wurde es in ähnlicher Weise, wie oben erwähnt, durch zwei Messinghalter in genau definierter Lage in einem Abstand von 9 cm einem schwachen Ra D + E-Präparat gegenübergestellt. Ein ausgeblendetes konstantes Bündel von β-Strahlen des Ra E konnte so durch das Zählrohrfenster in das Zählrohr eintreten. Die Zahl der eintretenden β-Teilchen wurde durch die weiter unten angegebene Zählvorrichtung angezeigt. Natürlich wurde die Abhängigkeit dieser Zahlenangabe von der an dem Zählrohr angelegten Spannung untersucht und das Spannungsgebiet festgestellt, in dem sich bei wachsender Spannung die gezählte Teilchenzahl nicht mehr ändert (Sättigungsbereich). Da der Sättigungsbereich wohl infolge der kleinen Dimensionen des Zählrohres nicht sehr groß (etwa 30 Volt) war, wurde die an das Zählrohr angelegte Spannung von 1300 Volt durch ein Elektrometer ständig kontrolliert und gut konstant gehalten. In dem in Frage kommenden Bereich gibt das benutzte Leyboldsche Hochspannungselektrometer bei einer Änderung der Spannung um 5 Volt eine Ausschlagsänderung von einem ganzen Skalenteil. Daher konnte die Spannung bestimmt bis auf 0,4% konstant gehalten werden. Es sei hier erwähnt, daß die nach Beendigung der gesamten Messungen ausgeführte nochmalige Prüfung des Sättigungsbereiches des verwandten Zählrohres nur eine geringfügige Verschiebung nach höheren Spannungen zeigte, so daß die tatsächlich benutzte Spannung stets im Sättigungsgebiet lag.

Die Stromstärke des Zählrohres wurde in üblicher Weise durch einen Dreiröhrenverstärker verstärkt und betätigte dann ein Zählwerk mit großem Auslösungsvermögen, das im Institut von Herrn Prof. Geiger gebaut worden ist.

Das Magnetfeld wurde von einem Du-Boisschen Halbringelektromagneten geliefert. Die Polschuhe hatten einen Durchmesser von 16 cm und einen Abstand von 5,6 cm. Die Apparatur war so zwischen die Pol-

schuhe gestellt, daß die β-Strahlen auf ihrer ganzen Bahn in dem homogenen Gebiet des Magnetfeldes verliefen. Ferner war sorgfältig darauf geachtet worden, daß die Zählrohrachse und der Zählrohrschlitz, sowie auch der Schlitz S_2 der Kappe K parallel den magnetischen Kraftlinien lagen. Die Anordnung bedingt, daß alle β-Strahlen unter konstantem Krümmungsradius das Magnetfeld durchlaufen und durch schrittweises Variieren des Magnetfeldes die Strahlen verschedener Geschwindigkeit an das Zählerfenster fokussiert werden.

Ausführung der Versuche. Als Vorversuche wurden einige photographische Aufnahmen in folgender Weise gemacht. Ein photographischer Film wurde erstens unmittelbar *unter* das Fenster von S_2 innerhalb des Glasrohres gelegt und das magnetische Feld so eingeschaltet, daß die bekannte intensivste Linie ($H\varrho = 1386$) von Th B gerade auf die Mitte des Films fiel. Die Schärfe der in dieser Weise erhaltenen Linie (Fig. 2) ist eine Prüfung auf die richtige Einstellung der β-Strahlenquelle P in bezug auf die übrigen Teile des Apparates. Ferner wurde in einem zweiten Versuch

Fig. 2.

Fig. 3.

der Film direkt *über* das Fenster von S_2 gelegt, wo sich später das Zählrohrfenster befinden sollte. Die Fig. 3 zeigt die gleichmäßige Intensität längs der Linie, ein Beweis, daß das Fenster von S_2 genau parallel der Feldrichtung war. Diesen Zustand zu erreichen, war wichtig, um eine unnötige Verbreiterung der Linien zu vermeiden.

Bei den endgültigen Versuchen wurde eine ganz schwache Strahlenquelle (etwa 0,01 mg von Th B + C + C″) verwendet, die folgendermaßen hergestellt wurde. Ein Platinblech wurde in der von Radiothor abgegebenen Thoremanation in der üblichen Weise aktiviert. Dann brachte man die Elektronmetallspitze in leichte Berührung mit dem Blech. Nach einiger Übung gelang es immer, die gewünschte Stärke des Präparates auf die Spitze zu übertragen. Weil bei dem Abstreichen manchmal etwas Th B im Überschuß erhalten wurde, wurde stets etwa 3 Stunden gewartet, um das Th B sicher im Gleichgewicht mit seinen Folgeprodukten zu haben; dann wurde in einem β-Elektroskop die Präparatstärke gemessen, wobei natürlich die Zeit der Messung notiert wurde. Der Präparatträger wurde hierauf in das Glasrohr bis zu der Stelle P eingeführt.

Das Zählrohr arbeitete zuerst ohne Einschaltung des Magnetstromes. Die Zählung stellte also die Summe von γ-Effekt und Nulleffekt dar. Der Nulleffekt wurde meistens auch vor der Einführung und nach der Entfernung des Präparates bestimmt und blieb ziemlich gut konstant (4,5 bis 5,2 Ausschläge pro Minute). Man konnte also den γ-Effekt allein ohne weiteres ermitteln. Um zu prüfen, ob einige β-Strahlen durch Streuung ohne magnetische Krümmung in das Zählrohr gelangten, wurde folgendermaßen verfahren. Ein magnetisches Feld von gewisser Stärke wurde in umgekehrter Richtung erregt, so daß kein von der Quelle P ausstrahlendes β-Teilchen zu dem Zählrohrfenster herankommen konnte. Der so gemessene γ-Effekt wurde dann mit dem jeweiligen ohne Feld verglichen, natürlich unter Berücksichtigung des zeitlichen Abfalles des Präparates. Da trotz mehrmaliger Wiederholung kein Unterschied zwischen diesen zwei Werten auftrat, war damit gesichert, daß bei Ausschaltung eines Magnetstromes der Zähler tatsächlich nur die Werte vom γ-Effekt + Nulleffekt anzeigte. Diese Effekte wurden natürlich von der jeweils gemessenen β-Strahlung in Abzug gebracht. Um das β-Spektrum durchzumessen, wurde der Strom, der das Magnetfeld erregte, in ganz kleinen Schritten geändert. Es konnte noch eine schrittweise Änderung von 1% genau abgelesen werden. Die zugehörige Magnetfeldstärke war aus früheren Eichungen bekannt und konnte noch durch einige stärkere β-Linien des Th B + C + C″ kontrolliert werden. Sie ergab z. B. für die starke Th B-Linie einen $H\varrho$-Wert von 1389 in sehr guter Übereinstimmung mit älteren Messungen von Meitner[1]) und neuen Bestimmungen von C. D. Ellis[2]), die beide 1386 ergeben haben, während eine Zeitlang auf Grund von Messungen von Black[3]) der Wert $H\varrho = 1398$ angenommen worden war.

Da mit *einem* Präparat nur ein kleiner Teil des ganzen Spektrums aufgenommen werden konnte und die Präparate untereinander nicht gleich stark waren, wurden die verschiedenen Teile der ganzen Kurve auf eine beliebig gewählte gleiche Präparatstärke umgerechnet.

Das Th B + C + C″ wurde vor Beginn einer Meßreihe in einem geeichten β-Elektroskop gemessen, ebenso am Schluß jeder Meßreihe, um den zeitlichen Abfall zu kontrollieren. Ebenso wurde im Zähler während jeder Meßreihe von Zeit zu Zeit der γ-Effekt kontrolliert, was ebenfalls den zeitlichen Abfall des Präparates ergab. Der Nulleffekt wurde immer vor und am Ende jeder Meßreihe bestimmt.

---

[1]) L. Meitner, ZS. f. Phys. **11**, 35, 1922. — [2]) C. D. Ellis, Proc. Roy. Soc. London (A) **138**, 318, 1932. — [3]) D. H. Black, ebenda **109**, 166, 1925.

Versuchsergebnisse. Nachdem die gesamten Spektren von Th B + C + C'' experimentell aufgenommen worden waren, mußte man noch folgendes

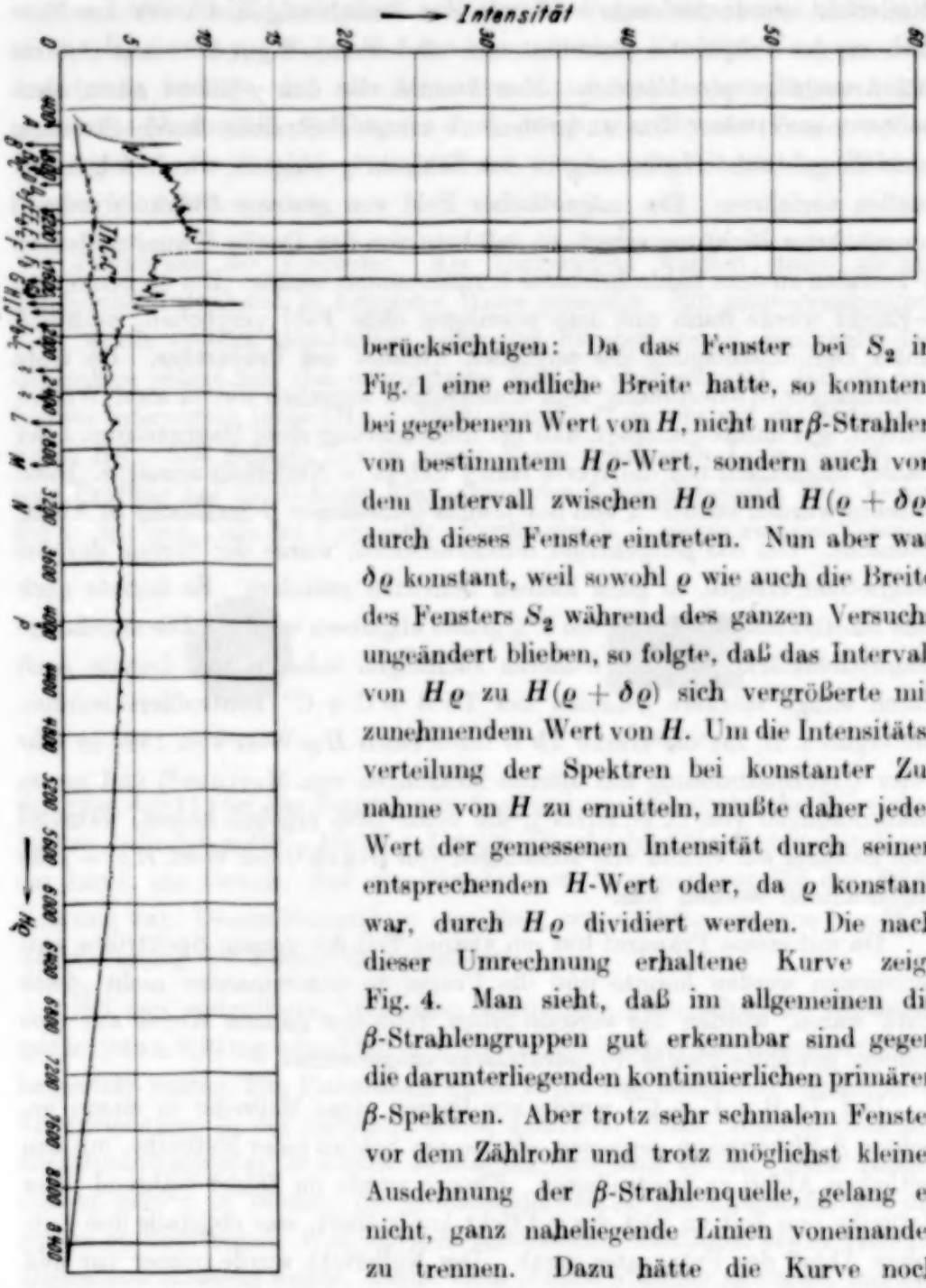


Fig. 4.

berücksichtigen: Da das Fenster bei S_2 in Fig. 1 eine endliche Breite hatte, so konnten, bei gegebenem Wert von H, nicht nur β-Strahlen von bestimmtem $H\varrho$-Wert, sondern auch von dem Intervall zwischen $H\varrho$ und $H(\varrho + \delta\varrho)$ durch dieses Fenster eintreten. Nun aber war $\delta\varrho$ konstant, weil sowohl ϱ wie auch die Breite des Fensters S_2 während des ganzen Versuchs ungeändert blieben, so folgte, daß das Intervall von $H\varrho$ zu $H(\varrho + \delta\varrho)$ sich vergrößerte mit zunehmendem Wert von H. Um die Intensitätsverteilung der Spektren bei konstanter Zunahme von H zu ermitteln, mußte daher jeder Wert der gemessenen Intensität durch seinen entsprechenden H-Wert oder, da ϱ konstant war, durch $H\varrho$ dividiert werden. Die nach dieser Umrechnung erhaltene Kurve zeigt Fig. 4. Man sieht, daß im allgemeinen die β-Strahlengruppen gut erkennbar sind gegen die darunterliegenden kontinuierlichen primären β-Spektren. Aber trotz sehr schmalem Fenster vor dem Zählrohr und trotz möglichst kleiner Ausdehnung der β-Strahlenquelle, gelang es nicht, ganz naheliegende Linien voneinander zu trennen. Dazu hätte die Kurve noch dichter mit Meßpunkten belegt werden müssen. Außerdem sind die meisten Linien, wie schon J. Chadwick[1]) vor langer Zeit für Ra B + C festgestellt hat, nur einige Prozent intensiver als der kontinuierliche

[1]) J. Chadwick, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 383, 1914.

Untergrund und lassen sich zwar photographisch erfassen, nicht aber mit einer statistischen Zählmethode. Denn selbst, wenn für jeden Punkt der Kurve 10000 Zählungen ausgeführt würden, würde die mittlere statistische Schwankung noch 1% betragen. Im allgemeinen wurde jeder Punkt mit 2000 Zählungen belegt, manche allerdings mit wesentlich mehr und die ganze Kurve umfaßt 303 Meßpunkte. Es wurden mit Sicherheit 20 Linien festgestellt und durchgemessen, deren Lage im Geschwindigkeitsspektrum im allgemeinen in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den schon erwähnten photographischen Messungen von Ellis steht.

Im Gebiet sehr weicher Strahlen sind die Intensitäten durch die vorgeschalteten Verschlußfenster herabgesetzt. Das sieht man sehr deutlich an den Linien *A* und *B*. Photographisch gemessen ist die Intensität der Linie *A* viel größer als die der Linie *B*. Infolge der Absorption in den Verschlußfenstern ist hier das Intensitätsverhältnis umgekehrt. Aus der bekannten Dicke der Verschlußfolien kann man ausrechnen, daß die Linie *B* nur mehr etwa 20% Intensitätsverlust in der Folie erleidet. Jenseits von $H\varrho = 900$ ($E_\beta = 66000$ Volt) bedingen die Verschlußfolien (Luftäquivalent von 6 mm + 1 mm Luftabstand) keinerlei merkbare Schwächung.

Um die Intensitäten der Linien leichter messen zu können, wurde der mit Linien belegte Teil der Kurve in einem für diesen Zweck günstigeren Maßstab aufgezeichnet. Wenn man in dieser Figur die Flächen der Spektrallinien miteinander vergleicht, so bekommt man unmittelbar die *Intensitätsverhältnisse* der Linien.

Um unsere Resultate mit den Ellisschen Werten vergleichen zu können, wurde die Intensität der stärksten Linie *F* von $H\varrho = 1586$ mit dem von Ellis gefundenen Wert $J = 165$ gleich gesetzt und alle anderen Werte danach umgerechnet. Tabelle 1 zeigt die Resultate. Man sieht, daß im allgemeinen die Übereinstimmung trotz der verschiedenen Methoden sehr gut ist. Manche sehr naheliegenden Linien, die bei photographischen Aufnahmen noch leicht getrennt werden können, sind bei uns, wie schon oben dargelegt, unauflösbar. Bei den schwächeren Linien sind die Abweichungen zwischen unseren Werten und den Werten der englischen Forscher größer. Da die hier verwendete Methode keinerlei Umrechnung erfordert und in ihrer Genauigkeit nur durch die statistischen Schwankungen begrenzt ist, während die photographische Methode für schwache Linien notwendig ungenauer wird, dürften unsere Werte vermutlich zuverlässiger sein.

Das primäre β-Spektrum. Die primären β-Strahlen, d. h. die aus dem zerfallenden Atomkern stammenden β-Strahlen zeigen bekanntlich eine kontinuierliche Geschwindigkeitsverteilung, die eine scharfe Grenze nach

Tabelle 1.

Name der Linie	Ursprung	Hϱ-Wert			Intensität	
		nach Black	nach Ellis	nach Wang	nach Ellis	nach Wang
A	Th C · C″	541	541,0	532		
B	Th C · C″	658	660,8	655		
B_a	Th C · C″	668	664,0			
B_b	Th C · C″	684	687,4	687		
B_d			826,4	821	0,60	
C		835	831,9		1,00	
C_a			849,2	845	0,70	
D		856	854,2		1,30	
D_b			918,1	928	0,35	
D_c			923,6		0,35	
D_d			929,0		0,30	
D_e			941,7		0,45	
D_f		946	945,9		0,35	
E	Th B · C	1118	1106,6	1108	2,30	1,63
E_a			1110,4		0,20	
E_b			1180,5	1180	0,75	
E_c			1251,1	1265	0,30	
E_{c1}			1273,8			
E_d		1373	1370,8	1389	0,20	(165,20)
F	Th B · C	1398	1385,8		165,00	
F_b			1469,3	1470	0,60	
G	Th C″ · D	1604	1593,8	1606	3,20	5,50
G_a	Th C · C″	1665	1656,8	1657	0,65	0,97
H	Th B · C	1701	1691,0	1705	6,00	5,50
I	Th B · C	1764	1751,0	1762	23,30	22,20
I_a	Th B · C		1754,0		1,50	
J	Th B · C	1820	1807,7	1820	5,90	7,45
J_a	Th B · C		1821,3		1,60	
J_b	Th C″ · D	1939	1929,1	1930	0,65	—
J_c	Th B · C	1990	2025,7	2040	0,75	—
L	Th C″ · D	2622	2603,1	2610	1,70	2,30
M	Th C″ · D	2913	2886,6	2905	1,70	2,10
N	Th C″ · D	3182	3163,7	3190	0,30	1,00
N_a	Th C″ · D		3210,4		0,07	
P		3960	3924,4	4200	0,30	—

der Seite der großen Geschwindigkeiten zu besitzen scheint und ein Intensitätsmaximum bei einer mittleren Geschwindigkeit aufweist. Sowohl die Lage des Intensitätsmaximums als die Größe der maximalen Geschwindigkeit ist für die einzelnen β-strahlenden Substanzen charakteristisch. Die Geschwindigkeitsgrenze nach der Seite der großen Geschwindigkeiten ist hauptsächlich durch Absorptionsmessungen bestimmt worden. Solche Messungen sind für eine große Reihe β-strahlender Substanzen neuerdings von B. W. Sargent mittels der Ionisationsmethode durchgeführt worden[1]). Für Ra E hat F. C. Champion[2]) durch Wilson-Aufnahmen gezeigt, daß jenseits $H\varrho = 5500$ keine β-Strahlen vorhanden sind und dasselbe Resultat habe ich durch Aufnahme der Absorptionskurve in Cu mit Hilfe eines Geiger-Müller-Zählrohres erhalten[3]). Ich habe dieses Ergebnis jetzt auch noch mit der oben beschriebenen Apparatur im Magnetfeld überprüft und die obere Grenze für Ra E bei rund $H\varrho = 5500$ gefunden, wodurch wieder die Brauchbarkeit der Absorptionsmessungen für die Bestimmung dieser Grenze erwiesen ist.

Bei den Messungen mit Th C + C″ konnte natürlich nur *eine* obere Grenze erhalten werden. Es ist aber schon seit langem bekannt, daß von den drei Substanzen Th C die schnellsten β-Strahlen emittiert[4]), und die erhaltene obere Grenze ist daher dem Th C zuzuordnen. Sie wurde bei $H\varrho = 8500$ gefunden, was in befriedigender Übereinstimmung mit den von Chalmers[5]) und Gurney[6]) erhaltenen Werten $H\varrho = 8450$ bzw. 8900 steht.

Um die obere Grenze für die β-Strahlen von Th B zu erhalten, wurde folgendermaßen verfahren. Es wurde eine ähnliche Kurve wie sie für Th B + C + C″ in Fig. 4 wiedergegeben ist, mit einem Th C + C″-Präparat im Magnetfeld durchgemessen. Bei allen Messungen wurden geeichte Präparate verwendet und auf Grund früherer von Philipp und Donat im Institut aufgenommener Kurven konnte die Intensität der Th C + C″-Präparate auf die Gleichgewichtsmenge der für die Kurve der Fig. 4 verwendeten Th B + C + C″-Menge umgerechnet werden. Die auf diese Weise umgerechnete Kurve für Th C + C″ ist in der Fig. 4 eingezeichnet. Die zugehörigen Meßpunkte sind durch Kreuzchen (×) gekennzeichnet. Wie die Fig. 4 zeigt, fallen die beiden Kurven Th B + C + C″ und Th C + C″ oberhalb von $H\varrho = 2340$ zusammen. Dies bedeutet nichts anderes, als daß die obere Grenze des kontinuierlichen β-Strahlenspektrums von

---

[1]) B. W. Sargent, Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 659, 1933. — [2]) F. C. Champion, ebenda **134**, 672, 1932. — [3]) K. C. Wang, ZS. f. Phys. **74**, 744, 1932. — [4]) O. Hahn u. L. Meitner, Phys. ZS. **13**, 390, 1912. — [5]) J. A. Chalmers, Proc. Cambridge Phil. Soc. **25**, 331, 1929. — [6]) R. W. Gurney, Proc. Roy. Soc. London (A) **112**, 380, 1926.

Th B einen $H\varrho$-Wert von 2340 besitzt. Dieser Wert stimmt gut überein mit den Messungen im Magnetfeld von Gurney, der den Wert 2330 erhielt; wie bei Gurney überlagern sich auch in unserer Kurve die kontinuierlichen β-Spektren von Th C + C″, ohne daß eine sichtbare Trennung auftritt.

Eine Planimetrierung der Kurve Fig. 4 ergibt, daß die beiden primären β-Spektren von Th B und von Th C + C″ nicht die gleichen Flächen überdecken, obwohl sie nach den Zerfallsgesetzen die gleiche Gesamtintensität besitzen müssen. Die Ursache dafür liegt darin, daß bei einem bestimmten Magnetfeld außer den zu dem H-Wert zugehörigen β-Strahlen auch noch

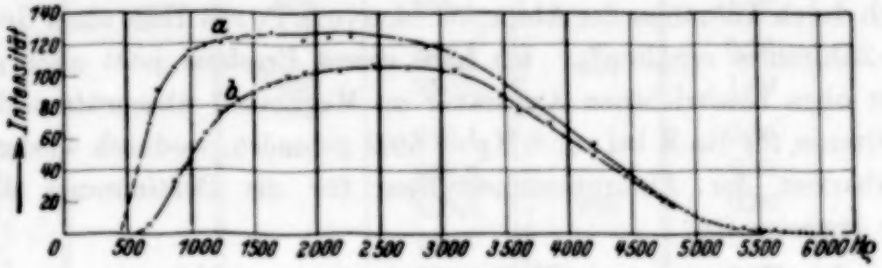


Fig. 5.

die durch die Glaswand der Apparatur gestreuten β-Strahlen zum Teil mitgemessen werden, die im allgemeinen kleinere Geschwindigkeiten besitzen. Dadurch wird der Untergrund gefälscht, nicht aber die Intensität einer Linie, weil in dem engen Bereich der Linien sich die Intensität der Streustrahlung nicht merkbar ändert. Dafür spricht auch die Schärfe der beobachteten intensiven Linien.

Um diesen Punkt noch besonders zu prüfen, wurde folgendermaßen verfahren. Es wurde zunächst mit derselben Anordnung die Magnetfeldkurve des primären β-Spektrums von Ra E aufgenommen, Fig. 5, Kurve *a*. Dann wurde unmittelbar vor den Zähler eine Aluminiumfolie von 10 μ Dicke eingeschoben, so daß die β-Strahlen *nach* Durchlaufen des Magnetfeldes diese Folie durchdringen mußten, um in den Zähler eintreten zu können. Durch photographische Aufnahmen war früher festgestellt worden, daß eine solche Folie für β-Strahlen von $H\varrho = 1386$ keinerlei merkbare Intensitätsänderung bedingt. Die Kurve *b* der Fig. 5 zeigt dagegen, daß die Folie im Gebiet von $H\varrho = 2000$ noch eine Intensitätsverringerung um 20% und selbst für $H\varrho = 4000$ eine Herabsetzung der Intensität um rund 12% bedingt. Das beweist, daß in allen Gebieten der Kurve ein Teil viel weicherer Strahlen mitgemessen wird, als dem angelegten Magnetfeld entspricht und die eben von den Wänden des leider sehr engen Glasrohres herrührten. Hätte das Rohr weiter gewählt werden können, was wegen der geringen räumlichen Ausdehnung des Interferrikums schwer möglich war,

so hätte diese Streustrahlung sehr herabgesetzt oder praktisch vermieden werden können.

Man könnte eine Korrektur auf diese Streustrahlung dadurch ausführen, daß man die Intensitätsverminderung in verschiedenen $H\varrho$-Gebieten durch dünne Aluminiumfolien verschiedener Dicke feststellt, wobei die Dicke der Folien immer noch sehr klein sein muß gegenüber der Reichweite der β-Strahlen in dem betreffenden $H\varrho$-Gebiet. Das würde aber eine sehr mühsame und langwierige Untersuchung bedingen, die im Laufe dieser Arbeit nicht mehr ausgeführt werden konnte.

Obwohl also durch die Streustrahlung der allgemeine Verlauf des primären Spektrums verfälscht ist, kann man doch versuchen, im Gebiet des Th B-Spektrums die Intensität der Linien mit der Intensität des gesamten Primärspektrums schätzungsweise zu vergleichen und dadurch für die γ-Strahlen von $2{,}377 \cdot 10^5$ Volt Energie, die durch „innere" Photoeffekte die Linien F, I, I_a, J, J_a auslösen, die Häufigkeit dieser Photoeffekte $p\alpha$ wenigstens größenordnungsmäßig zu gewinnen. In dem Gebiet der langsamen β-Strahlen von Th B ist ja einerseits die Intensität schon durch die Verschlußfolien des Zählers stark herabgesetzt, wie schon weiter oben an dem Beispiel der Linien A und B dargelegt wurde. Andererseits bedingt die Streuung an den Glaswänden eine Erhöhung der Intensität und in erster Annäherung sei angenommen, daß sich diese beiden Effekte gegenseitig aufheben. Setzt man also das gemessene primäre Spektrum gleich 100, so ergeben sich für die inneren Photoeffekte $p\alpha$ in den verschiedenen Niveaus die Werte, wie sie in Tabelle 2 zusammengestellt sind.

Tabelle 2.

Name der β-Linie	Ursprungsniveau	$p\alpha$
F	K	21,0
I	L_I	2,8
I_a	L_{II}	
J	M_I	1,0
J_a	N_I	

Die Summe aller $p\alpha$ ergibt den Wert $\Sigma p\alpha = 24{,}8$. Da nach Ellis[1]) für diese γ-Linie $p = 1$ ist, so folgt $\Sigma\alpha = 0{,}248$. Gurney hat durch elektrische Aufladungsmessungen, bei denen nur die Intensität der Summe aller Linien festgestellt werden konnte, ohne Auflösung in die einzelnen Linien, den Wert $\Sigma\alpha = 0{,}25$ erhalten, was in sehr guter Übereinstimmung mit unserem Resultat steht.

[1]) C. D. Ellis, l. c.

Zusammenfassung.

1. Es werden die β-Spektren von Th B + C + C″ und von Th C + C″ im Magnetfeld mittels eines Geiger-Müller-Zählrohres aufgenommen. Im Gebiet von $H\varrho = 500$ bis $H\varrho = 4000$ werden 20 Linien mit Sicherheit festgelegt und ihre $H\varrho$-Werte bestimmt, die in sehr guter Übereinstimmung mit neuen Messungen von C. D. Ellis stehen.

2. Von 10 Linien werden durch Planimetrieren die relativen Intensitäten ausgemessen und mit den von C. D. Ellis nach photographischen Schwärzungsmessungen erhaltenen verglichen. Die Übereinstimmung ist im allgemeinen ausgezeichnet. Für die schwächeren Linien dürfte unsere Methode eine größere Genauigkeit bieten.

3. Das Ende des primären Spektrums von Th B wird durch Kombination der Kurven für Th B + C + C″ und für Th C + C″ bei $H\varrho = 2340$ festgestellt.

Das Ende des primären Spektrums von Th C ergibt sich bei $H\varrho = 8500$.

4. Aus dem Vergleich der Intensität des primären β-Spektrums von Th B und der von der γ-Linie $h\nu = 3{,}77 \cdot 10^5$ Volt ausgelösten β-Linien wird die Wahrscheinlichkeit des inneren Photoeffektes dieser Linie in den K-, L-, M- und N-Niveaus bestimmt.

Die vorliegende Arbeit wurde in der physikalisch-radioaktiven Abteilung des Kaiser Wilhelm-Instituts für Chemie, Berlin-Dahlem, auf Anregung und unter Leitung von Frau Professor Dr. L. Meitner vom Wintersemester 1931/32 bis Oktober 1933 ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Frau Prof. Meitner, für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge bei der Durchführung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Über die Verstärkung von kleinen Wechselspannungen durch Elektronenröhren.

Von **N. Vermes** in Budapest.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Dezember 1933.)

Es wird die Verstärkung von kleinen Wechselspannungen unter Berücksichtigung des Gitterstromes exakt berechnet. Die Ableitung wird durch eine raumgeometrische Darstellung unterstützt. Aus den abgeleiteten Formeln für die Verstärkung wurden die bekannten Spezialfälle erhalten. Es wird eine unter dem genannten Umstande gültige Formel für die Leistungsverstärkung gegeben. Eine Tabelle zeigt Zahlenwerte bei 13 verschiedenen Schaltungen einer Elektronenröhre.

1. Einleitung. Die Verstärkung und die Gleichrichtung durch Elektronenröhren werden gewöhnlich ohne Berücksichtigung des Gitterstromes berechnet. Zweck dieses Beitrages ist die Ableitung einer Formel für die Verstärkung kleiner Wechselspannungen unter exakter Berücksichtigung des Gitterstromes. Der Gedankengang wird von einer räumlichen geometrischen Darstellung begleitet.

Die Abhängigkeit des Anodenstromes von der Gitter- und Anodenspannung kann im Koordinatensystem $i_a - e_g - e_a$ durch eine Fläche dargestellt werden. Das gleiche ist in dem System $i_g - e_g - e_a$ für den Gitterstrom gültig. Die Anode ist unter Zwischenschaltung eines Schwingungskreises an die elektromotorische Kraft E_a angeschlossen (Fig. 1). Der Wechselstromwiderstand dieses Kreises ($\mathfrak{R}_a$) und die Phasenverspätung des Stromes hinter der Spannung (ε_a) sind durch die elektrischen Daten gegeben. Der reine Ohmsche Widerstand des gesamten Anodenkreises (von der Anode bis zum positiven Pol von E_a) sei r_a und sei gegeben. Gleicherweise ist der Gitterkreis durch den Wechselstromwiderstand $\mathfrak{R}_g$, die Phasenverspätung ε_g und r_g, und den reinen Ohmschen Widerstand bestimmt. Die Ruhewerte der vier Betriebsdaten, bezeichnet durch „e_g“, „e_a“, „i_g“ und „i_a“ werden nun wie folgt gefunden. Der Anodenarbeitspunkt $i_a - e_g - e_a$ muß sich erstens auf der charakteristischen Anodenfläche befinden, zweitens an einer Ebene bewegen, deren Gleichung nach dem Ohmschen Gesetz

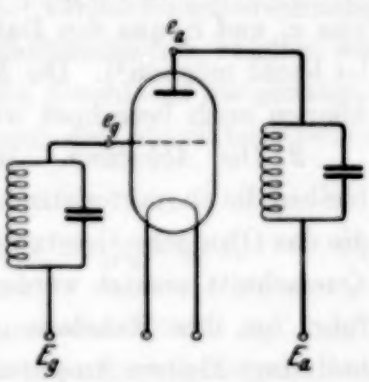


Fig. 1. Die Schaltung der Elektronenröhre.

$$i_a = \frac{E_a - e_a}{r_a}$$

lautet. Der Arbeitspunkt bewegt sich deshalb auf der Schnittkurve beider Flächen. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse beim Gitter. Das Ohmsche Gesetz schreibt die Ebene

$$i_g = \frac{E_g - e_g}{r_g}$$

vor, die Schnittkurve dieser mit der charakteristischen Gitterfläche gibt sämtliche möglichen Orte des Arbeitspunktes $i_g - e_g - e_a$ an. Die beiden Arbeitspunkte müssen sich an solchen Stellen der beiden räumlichen Kurven befinden, daß ihre Projektionen auf die $e_g - e_a$-Ebene zusammenfallen. Dadurch sind die Ruhewerte „e_g", „e_a", „i_g" und „i_a" bestimmt. Die Verstärkung und Gleichrichtung von Gleichspannungen kann so berechnet werden, daß man die durch die Fremderregung entstandene zusätzliche elektromotorische Kraft $\mathrm{d}E_g$ zu E_g hinzuzählt. Der Gitterableitwiderstand ist dann nicht zu E_g, sondern zu der elektromotorischen Kraft $E_g + \mathrm{d}E_g$ abgeleitet. Dadurch verschieben sich die Ruhewerte um die Beträge $\mathrm{d}e_g$, $\mathrm{d}e_a$, $\mathrm{d}i_g$ und $\mathrm{d}i_a$. Die Änderung der Anodenspannung kann dargestellt werden als

$$\mathrm{d}e_a = c_1 \mathrm{d}E_g + c_2(\mathrm{d}E_g)^2.$$

c_1 ist der Verstärkungs- und c_2 der Gleichrichtungsfaktor. Die Berechnung von c_1 und c_2 aus den Daten der Elektronenröhre und der äußeren Kreise ist leicht möglich[1]). Die Änderungen der anderen Daten und der Leistung können auch berechnet werden[2]).

2. Die Ableitung. Im Falle von Wechselspannungen und -strömen bleiben die charakteristischen Flächen der Röhre dieselben, aber die Ebenen, die das Ohmsche Gesetz darstellen, müssen durch Zylinder mit elliptischem Querschnitt ersetzt werden. Wir nehmen nun an, die Anodenspannung führt um ihre Ruhelage „e_a" eine Schwingung mit der Kreisfrequenz ω und einer kleinen Amplitude e_{a0} aus:

$$e_a = „e_a" + e_{a0} \sin \omega t. \tag{1}$$

Der Anodenstrom hat gegen die Spannung $E_a - e_a$ eine Phasenverspätung von ε_a und ist deshalb

$$i_a = „i_a" - i_{a0} \sin(\omega t - \varepsilon_a), \tag{2}$$

wo die Stromamplitude die Größe hat:

$$i_{a0} = \frac{e_{a0}}{\mathfrak{R}_a}, \tag{3}$$

---

[1]) N. Vermes, Ann. d. Phys. (5) **4**, 943, 1930. — [2]) N. Vermes, ebenda (5) **7**, 257, 1930.

$\mathfrak{R}_a$ und ε_a können nach den gewöhnlichen Formeln aus den Daten des äußeren Anodenkreises berechnet werden. Das negative Vorzeichen in Gleichung (2) wurde aus praktischen Gründen gewählt. Die Eliminierung der Zeit aus den Gleichungen (1) und (2) gibt eine Ellipse mit dem Mittelpunkt „i_a“, „e_a“ (Anodenellipse). Der Zusammenhang zwischen i_a und e_a im äußeren Anodenkreis ist von e_g unabhängig, deshalb muß sich der Anodenarbeitspunkt $i_a - e_g - e_a$ immer an einer Zylinderfläche befinden, welche als Grundfläche die Anodenellipse hat und zur e_g-Achse parallel ist. Die Gesetze der Röhre verlangen aber, daß dieser Arbeitspunkt immer an der charakteristischen Anodenfläche liegen muß. Beide Bedingungen können nur dann eingehalten werden, wenn der Arbeitspunkt an der Schnittkurve der charakteristischen Anodenfläche und der Zylinderfläche herumläuft (Fig. 2). Weil das Ziel dieser Arbeit nur die Verstärkungsberechnung kleiner Wechselspannungen ist, können die charakteristischen Flächen der Röhre als Ebenen betrachtet werden. Aus diesem Grunde ist die genannte Schnittkurve auch eine Ellipse. Die Gleichung der charakteristischen Anodenfläche, angenähert als Ebene, ist

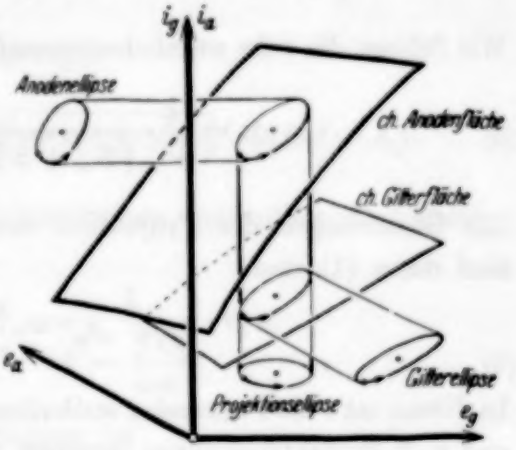


Fig. 2. Die räumlichen Koordinatensysteme, charakteristische Flächen und Ellipsen.

$$-S(e_g - „e_g“) - \frac{1}{R_{ia}}(e_a - „e_a“) + i_a - „i_a“ = 0. \qquad (4)$$

Man kann sich überzeugen, daß diese Ebene durch den Punkt „e_g“, „e_a“, „i_a“ geht und die durch den partiellen Quotienten bestimmte Neigung hat. Die Schnittkurve ist durch das Gleichungssystem (1), (2), (4) bestimmt. Wenn i_a ausgeschieden wird, entsteht die Gleichung der Projektion auf die $e_g - e_a$-Ebene. Die Ausdrücke (1) und (2) werden in (4) eingesetzt. Durch Umformung entsteht (unter Benutzung der Barkhausenschen Gleichung)

$$e_g = „e_g“ - e_{a0} D \left[\sin \omega t + \frac{R_{ia}}{\mathfrak{R}_a} \sin(\omega t - \varepsilon_a)\right]$$

und addiert nach der bekannten Methode

$$e_g = „e_g“ - \frac{e_{a0} D}{\mathfrak{R}_a} \cdot \sqrt{\mathfrak{R}_a^2 + 2\mathfrak{R}_a R_{ia} \cos \varepsilon_a + R_{ia}^2} \cdot \sin(\omega t - \varepsilon).$$

ε, die Phasenverspätung der Gitterspannung gegenüber der Anodenspannung, wird bestimmt durch die Formel

$$\operatorname{tg}\varepsilon = \frac{R_{ia}\sin\varepsilon_a}{\Re_a + R_{ia}\cos\varepsilon_a}. \tag{5}$$

Wir führen die sehr nützliche vereinfachende Bezeichnung ein:

$$\gamma = \frac{1}{D}\cdot\frac{\Re_a}{\sqrt{\Re_a^2 + 2\,\Re_a R_{ia}\cos\varepsilon_a + R_{ia}^2}}. \tag{6}$$

Die Gleichungen der Projektion der Schnittkurve auf die $e_g - e_a$-Ebene sind dann (1) und

$$e_g = „e_g“ - \frac{e_{a\,0}}{\gamma}\sin(\omega t - \varepsilon). \tag{7}$$

In diesen ist t als Parameter enthalten. Die Projektion ist auch eine Ellipse und soll Projektionsellipse genannt werden.

Für den Gitterarbeitspunkt $i_g - e_g - e_a$ kann eine ähnliche Betrachtung ausgeführt werden. Der Gitterarbeitspunkt muß sich erstens auf der charakteristischen Gitterfläche befinden, zweitens an einem Zylinder mit elliptischem Querschnitt, welcher mit der e_a-Achse parallel ist. Er wird sich also an der Schnittkurve beider bewegen. Die beiden Koordinatensysteme $i_a - e_g - e_a$ und $i_g - e_g - e_a$ können ineinander gestellt werden, denn die Werte von e_g und e_a sind für beide dieselben (Fig. 2). Die Bahn des Gitterarbeitspunktes, also die genannte Schnittkurve muß so beschaffen sein und der Gitterarbeitspunkt muß sich so bewegen, daß die Projektionen beider Arbeitspunkte auf die $e_g - e_a$-Ebene sich immer decken. Beide Arbeitspunkte befinden sich in jedem Zeitpunkte auf derselben Erzeugenden einer auf der $e_g - e_a$-Ebene senkrechten Projektionszylinderfläche mit elliptischem Querschnitt. Die Gleichungen (1) und (7) sind also auch für die Projektion des Gitterarbeitspunktes gültig. Die charakteristische Gitterfläche, im elementaren Bereich als Ebene betrachtet, hat die Gleichung

$$-S_g(e_g - „e_g“) - \frac{1}{R_{ig}}(e_a - „e_a“) + i_g - „i_g“ = 0.$$

Diese Ebene geht durch den Punkt „e_g“, „e_a“, „i_g“ und hat die durch den partiellen Quotienten geforderte Neigung. Die Ausdrücke (1) und (7) werden in diese Gleichung eingesetzt.

$$\frac{S_g e_{a\,0}}{\gamma}\sin(\omega t - \varepsilon) - \frac{e_{a\,0}}{R_{ig}}\sin\omega t + i_g - „i_g“ = 0.$$

Durch Umgestaltung (unter Anwendung der Barkhausenschen Gleichung bezüglich des Gitters) wird

$$i_g = „i_g“ - S_g\left[\frac{e_{a0}}{\gamma}\sin(\omega t - \varepsilon) - e_{a0} D_g \sin \omega t\right]$$

oder auf bekannte Weise zusammengezogen

$$i_g = „i_g“ - \frac{S_g e_{a0}}{\gamma}\cdot\sqrt{1 - 2\gamma D_g \cos\varepsilon + \gamma^2 D_g^2}\cdot\sin(\omega t - \varepsilon_1). \tag{8}$$

Die Tangente von ε_1 (Phase des Gitterstromes gegenüber der Anodenspannung) ergibt sich zu:

$$\operatorname{tg}\varepsilon_1 = \frac{\sin\varepsilon}{\cos\varepsilon - \gamma D_g} = \frac{1}{1 - \frac{\gamma D_g}{\cos\varepsilon}}\cdot\operatorname{tg}\varepsilon. \tag{9}$$

Die Amplitude der Gitterstromschwingung ist

$$i_{g0} = \frac{S_g e_{a0}}{\gamma}\cdot\sqrt{1 - 2\gamma D_g\cos\varepsilon + \gamma^2 D_g^2}. \tag{10}$$

Der Zusammenhang von e_g und i_g, ausgedrückt durch das Gleichungssystem (7), (8), bestimmt auch eine Ellipse, welche Gitterellipse genannt wird. Diese Gitterellipse ist die Grundfläche des Zylinders, dessen Schnittkurve mit der charakteristischen Gitterfläche die Bahn des Gitterarbeitspunktes gegeben hat.

Es sind nun sämtliche Betriebsdaten als Funktionen der Zeit bekannt. Wir müssen diejenige elektromotorische Kraft

$$E_g = „E_g“ - E_{g0}\sin(\omega t - \varepsilon_2) \tag{11}$$

suchen, bei welcher in Anbetracht der elektrischen Daten des äußeren Gitterkreises e_g und i_g die durch (7) und (8) bestimmten Werte haben. Die an dem äußeren Gitterkreis liegende Spannung ist

$$E_g - e_g = „E_g“ - „e_g“ - \left[E_{g0}\sin(\omega t - \varepsilon_2) - \frac{e_{a0}}{\gamma}\sin(\omega t - \varepsilon)\right],$$

oder zusammengefaßt

$$E_g - e_g = „E_g“ - „e_g“ - \sqrt{E_{g0}^2 - \frac{2E_{g0}e_{a0}}{\gamma}\cos(\varepsilon_2 - \varepsilon) + \frac{\varepsilon_{a0}^2}{\gamma^2}}\cdot\sin(\omega t - \varepsilon_3);$$

mit der Phase ε_3,

$$\operatorname{tg}\varepsilon_3 = \frac{\gamma E_{g0}\sin\varepsilon_2 - e_{a0}\sin\varepsilon}{\gamma E_{g0}\cos\varepsilon_2 - e_{a0}\cos\varepsilon} \tag{12}$$

Der Gitterstrom ist mit ε_g hinter dieser Spannung verspätet, deshalb ist

$$\varepsilon_3 = \varepsilon_1 - \varepsilon_g. \tag{13}$$

ε_g und ε_1 sind durch die Daten des äußeren Gitterkreises bzw. durch (8) gegeben, es ist also auch ε_3 eine bekannte Größe. Die Amplitude des Gitterstromes i_{g0} wird durch das Ohmsche Gesetz für Wechselstrom bestimmt

$$\sqrt{E_{g0}^2 - \frac{2 E_{g0} e_{a0}}{\gamma} \cos(\varepsilon_2 - \varepsilon) + \frac{e_{a0}^2}{\gamma^2}} = \Re_g i_{g0}. \tag{14}$$

Unser Ziel ist die Berechnung von E_{g0}, wobei auch noch ε_2 unbekannt ist. Durch Auflösung des Gleichungssystems (12), (14) können beide gefunden werden, denn sämtliche andere Größen sind schon bekannt. Zur Lösung dieses Gleichungssystems benutzen wir statt $t_g \varepsilon_3$ die Funktionen $\sin \varepsilon_3$ und $\cos \varepsilon_3$.

$$\sin \varepsilon_3 = \frac{\operatorname{tg} \varepsilon_3}{\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \varepsilon_3}} = \frac{\gamma E_{g0} \sin \varepsilon_2 - e_{a0} \sin \varepsilon}{\sqrt{E_{g0}^2 \gamma^2 - 2\gamma E_{g0} e_{a0} \cos(\varepsilon_2 - \varepsilon) + e_{a0}^2}},$$

$$\cos \varepsilon_3 = \frac{1}{\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \varepsilon_3}} = \frac{\gamma E_{g0} \cos \varepsilon_2 - e_{a0} \cos \varepsilon}{\sqrt{E_{g0}^2 \gamma^2 - 2\gamma E_{g0} e_{a0} \cos(\varepsilon_2 - \varepsilon) + e_{a0}^2}}.$$

Beide Nenner sind laut (14) gleich $\gamma \Re_g i_{g0}$. Es folgt

$$\gamma E_{g0} \sin \varepsilon_2 = \gamma \Re_g i_{g0} \sin \varepsilon_3 + e_{a0} \sin \varepsilon,$$
$$\gamma E_{g0} \cos \varepsilon_2 = \gamma \Re_g i_{g0} \cos \varepsilon_3 + e_{a0} \cos \varepsilon.$$

Dies Gleichungssystem kann viel leichter aufgelöst werden als das ursprüngliche. Durch Addition der Quadrate wird

$$\gamma^2 E_{g0}^2 = \gamma^2 \Re_g^2 i_{g0}^2 + 2\gamma \Re_g i_{g0} e_{a0} \cos(\varepsilon_3 - \varepsilon) + e_{a0}^2$$

und unter Benutzung von (9):

$$\gamma^2 E_{g0}^2 = e_{a0}^2 \cdot \{1 + 2 \Re_g S_g \sqrt{1 - 2\gamma D_g \cos \varepsilon + \gamma^2 D_g^2} \cdot \cos(\varepsilon_3 - \varepsilon) + \Re_g^2 S_g^2 [1 - 2\gamma D_g \cos \varepsilon + \gamma^2 D_g^2]\}. \tag{15}$$

Die Phase ε_2 kann durch Division beider Gleichungen erhalten werden:

$$\operatorname{tg} \varepsilon_2 = \frac{\Re_g S_g \sqrt{1 - 2\gamma D_g \cos \varepsilon + \gamma^2 D_g^2} \cdot \sin \varepsilon_3 + \sin \varepsilon}{\Re_g S_g \sqrt{1 - 2\gamma D_g \cos \varepsilon + \gamma^2 D_g^2} \cdot \cos \varepsilon_3 + \cos \varepsilon}.$$

Sämtliche Phasen werden von der Phase der Anodenspannung gerechnet, eine Übersicht gibt Fig. 3.

Wir haben eine bestimmte Amplitude e_{a0} für die Schwingung der Anodenspannung angenommen und die Berechnung ergab, daß dies eine Amplitude E_{g0} der Schwingung der elektromotorischen Kraft im Gitter-

kreis voraussetzt. Der Verstärkungsfaktor ist das Verhältnis dieser beiden Amplituden

$$C_1 = \frac{e_{a0}}{E_{g0}}. \tag{16}$$

Aus (15) bekommen wir die Formel für den Verstärkungsfaktor. An der ersten Stelle nehmen wir statt γ wieder den Wert nach (6). Das Endergebnis ist:

$$C_1 = \frac{1}{D} \cdot \frac{\mathfrak{R}_a}{\sqrt{\mathfrak{R}_a^2 + 2\,\mathfrak{R}_a R_{ia} \cos \varepsilon_a + R_{ia}^2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1+2\,\mathfrak{R}_g S_g \sqrt{1-2\gamma D_g \cos \varepsilon + \gamma^2 D_g^2}\cdot \cos(\varepsilon_3 - \varepsilon) + \mathfrak{R}_g^2 S_g^2 [1 - 2\gamma D_g \cos \varepsilon + \gamma^2 D_g^2]}}. \tag{17}$$

Diese Formel ist für die Verstärkung dann gültig, wenn die Wechselspannungsamplitude noch so klein ist, daß die charakteristischen Flächen als Ebenen betrachtet werden können; die Wirkung des Gitterstromes,

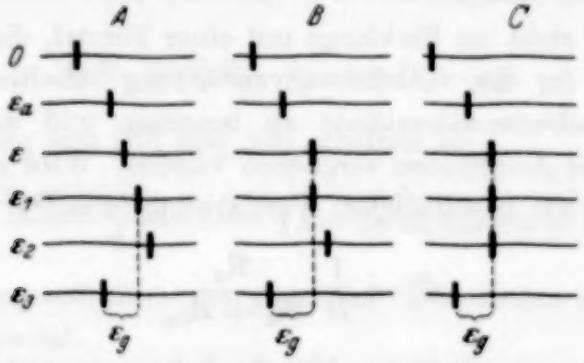


Fig. 3. Übersicht der Phasen im allgemeinen Falle (*A*) und in Spezialfällen der Formel (18) bei (*A*) und (*b*) bei (*c*).

das Zusammenarbeiten der Gitter- und Anodenkreise ist aber ganz allgemein berücksichtigt.

Meistens ist die Abhängigkeit des Gitterstromes von der Anodenspannung zu vernachlässigen. Dann wird $D_g = 0$ und für die Verstärkung erhalten wir:

$$C_1 = \frac{1}{D} \cdot \frac{\mathfrak{R}_a}{\sqrt{\mathfrak{R}_a^2 + 2\,\mathfrak{R}_a R_{ia} \cos \varepsilon_a + R_{ia}^2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + 2\,\mathfrak{R}_g S_g \cos(\varepsilon_3 - \varepsilon) + \mathfrak{R}_g^2 S_g^2}}. \tag{18}$$

Für den praktischen Gebrauch von gewöhnlichen Röhren mit drei Elektroden genügt meistens diese Formel, bei den modernen Röhren mit komplizierterem Aufbau ist aber die Formel (17) vorzuziehen.

Im Spezialfalle eines kleinen Gitterwiderstandes entsteht:

$$C_1 = \frac{1}{D} \cdot \frac{\Re_a}{\sqrt{\Re_a^2 + 2\,\Re_a R_{ia} \cos \varepsilon_a + R_{ia}^2}}. \tag{6}$$

Dies war unsere vereinfachende Bezeichnung γ. γ bedeutet eben die Verstärkung, wenn kein Gitterwiderstand vorhanden ist. Zum gleichen Ergebnis führt auch das Fehlen des Gitterstromes, dann wird nämlich $S_g = 0$. Die spezielle Formel (6) wird im grundlegenden Werke von H. G. Möller benutzt[1]), meistens bei Schwingungskreisen, die hauptsächlich aus Selbstinduktion oder Kapazität bestehen.

Wenn der Gitterstrom von der Anodenspannung nicht abhängt und nur reine Ohmsche Widerstände vorhanden sind, oder Resonanzfälle vorliegen, wird $\varepsilon_a = 0$, desgleichen $\varepsilon_3 - \varepsilon = 0$, also bekommen wir aus (18)

$$C_1 = \frac{1}{D} \cdot \frac{\Re_a}{\Re_a + R_{ia}} \cdot \frac{1}{1 + \Re_g S_g}. \tag{19}$$

Diese Gleichung steht im Einklange mit einer Formel, die durch ähnliche Gedankengänge für die Gleichstromverstärkung erhalten wurde[2]); hier sind die Wechselstromwiderstände zu benutzen und das Minuszeichen fehlt, da jetzt die Amplituden verglichen wurden. Wird auch $\Re_g$ zu Null, so gelangt man zur gewöhnlichen Verstärkungsformel[3]):

$$C_1 = \frac{1}{D} \cdot \frac{\Re_a}{\Re_a + R_{ia}}.$$

3. Die Leistungsverstärkung. Um die Leistungsverstärkung berechnen zu können, müssen wir jene Leistungsänderungen im Anoden- und Gitterkreis kennen, die durch die Schwingung der elektromotorischen Kraft E_g verursacht werden.

Die Änderung der Leistung im äußeren Anodenkreis ist

$$(E_a - e_a)\, i_a - (E_a - „e_a“) \cdot „i_a“$$
$$= [E_a - „e_a“ - e_{a0} \sin \omega t] \cdot [„i_a“ - i_{a0} \sin(\omega t - \varepsilon_a)] - (E_a - „e_a“) \cdot „i_a“$$
$$= - „i_a“ \cdot e_{a0} \sin \omega t - (E_a - „e_a“)\, i_{a0} \sin(\omega t - \varepsilon_a) + e_{a0}\, i_{a0} \sin \omega t \cdot \sin(\omega t - \varepsilon_a).$$

Wenn wir den zeitlichen Mittelwert über eine ganze Periode bilden, so bleibt nur die Wirkung des letzten Gliedes übrig und es ergibt sich

$$\mathrm{d}\, W_{ak} = \tfrac{1}{2}\, e_{a0}\, i_{a0} \cos \varepsilon_a.$$

---

[1]) H. G. Möller, Die Elektronenröhren. 3. Aufl. 1929, S. 74. — [2]) H. Vermes, Ann. d. Phys. (5) **4**, 952, 1930, Formel (18). — [3]) H. Barkhausen, Die Elektronenröhren. S. 86. 1923.

In Anbetracht von (3) und (16) wird die Leistungsänderung des äußeren Anodenkreises, welcher allein bei der Röhre nutzbar gemacht werden kann:

$$\mathrm{d}\,W_{ak} = \frac{C_1^2 \cos \varepsilon_a}{2\,\mathfrak{R}_a} \cdot E_{g0}^2 .$$

Die Leistungsänderung ist mit dem Quadrat der Amplitude proportional, die linearen Glieder fehlen.

Die Leistungsaufnahme der Röhre wird vom ganzen Gitterkreis bestimmt; den inneren und äußeren Kreis zusammengerechnet.

$$\begin{aligned} & E_g i_g - „E_g“ \cdot „i_g“ \\ = & - E_{g0} \cdot „i_g“ \cdot \sin(\omega t - \varepsilon_2) - „E_g“ \cdot i_{g0} \cdot \sin(\omega t - \varepsilon_1) + E_{g0} \cdot i_{g0} \\ & \cdot \sin(\omega t - \varepsilon_2) \cdot \sin(\omega t - \varepsilon_1). \end{aligned}$$

Bei der Bildung des zeitlichen Mittelwertes über eine ganze Periode bleibt wieder nur das letzte Glied wirksam. Die Leistungsänderung des gesamten Gitterkreises ist

$$\mathrm{d}\,W_g = \tfrac{1}{2} E_{g0} \cdot i_{g0} \cdot \cos(\varepsilon_2 - \varepsilon_1).$$

Durch Anwendung von (10) und (16) erhalten wir

$$\mathrm{d}\,W_g = \frac{S_g C_1 \cos(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{2\gamma} \cdot \sqrt{1 - 2\gamma D_g \cos\varepsilon + \gamma^2 D_g^2} \cdot E_{g0}^2 .$$

Auch die Leistungsaufnahme des gesamten Gitterkreises ist dem Quadrat von E_{g0} proportional.

Die Leistungsverstärkung soll als Quotient von $\mathrm{d}\,W_{ak}$ und $\mathrm{d}\,W_g$ definiert werden:

$$\mathfrak{A} = \frac{\mathrm{d}\,W_{ak}}{\mathrm{d}\,W_g}.$$

Die Leistungsverstärkung ist also

$$\mathfrak{A} = \frac{\gamma C_1}{\mathfrak{R}_a S_g} \cdot \frac{\cos \varepsilon_a}{\cos(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - 2\gamma D_g \cos\varepsilon + \gamma^2 D_g^2}}. \tag{20}$$

Würde $\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = 90^0$ sein, so wäre die Verstärkung unendlich, dieser Fall kann aber nicht eintreten. Wenn nur reine Ohmsche Widerstände vorhanden sind, wird der Faktor $\frac{\cos \varepsilon_a}{\cos(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}$ zu 1. Selbstverständlich gibt diese Formel nur dann ein richtiges Resultat, wenn bei der Berechnung von $\mathfrak{R}_a$, $\mathfrak{R}_g$, ε_a und ε_g die unvermeidlichen Verlustquellen als entsprechende Ohmsche Widerstände berücksichtigt werden.

Tabelle 1.

Anodenkreis	1 10 000 Ω	2 10 000 Ω	3 10 000 Ω	4 0,01 H	5 0,01 H	6 10 000 Ω	
Gitterkreis	100 000 Ω	0,0001 H	0,1 H	100 000 Ω	0,1 H	10^{-11} F	
$\mathfrak{R}_a$ Ω	10 000	10 000	10 000	10 000	10 000	10 000	
ε_a	0°	0°	0°	90°	90°	0°	
$\mathfrak{R}_g$ Ω	100 000	100	100 000	100 000	100 000	100 000	
ε_g	0°	90°	90°	0°	90°	— 90°	
γ	2,780	2,780	2,780	3,758	3,758	2,780	
C_1	0,493	2,779	0,585	0,665	0,790	0,585	
ε	0°	0°	0°	62°04′	62°04′	0°	
ε_1	0°	0°	0°	62°18′	62°18′	0°	
ε_2	0°	— 0°16′	— 77°50′	62°16′	— 15°34′	77°50′	
ε_3	0°	— 90°	— 90°	62°18′	— 27°42′	90°	
$\mathfrak{A}$	2,95	16,64	16,62	0	0	16,62	
i_{a0} Amp.	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	
e_{g0} Volt	0,360	0,360	0,360	0,266	0,266	0,360	
i_{g0} Amp.	$1{,}670 \cdot 10^{-5}$	$1{,}670 \cdot 10^{-5}$	$1{,}670 \cdot 10^{-5}$	$1{,}237 \cdot 10^{-5}$	$1{,}237 \cdot 10^{-5}$	$1{,}670 \cdot 10^{-5}$	1,23
E_{g0} Volt	2,030	0,360	1,709	1,504	1,266	1,709	

4. Zahlenbeispiele. Die zahlenmäßige Berechnung der Verstärkung nach (17) soll in folgender Reihenfolge geschehen. Zuerst wird nach (6) γ gefunden. Dann kommen nach den Gleichungen (5), (9) und (13) die Phasenwinkel ε, ε_1 und ε_3 an die Reihe. Damit ist alles für C_1 vorhanden. Sämtliche Zahlen sind nur bei einer bestimmten Schwingungszahl gültig, denn die Wechselstromwiderstände $\mathfrak{R}_a$ und $\mathfrak{R}_g$, gleicherweise die Phasenverschiebungen ε_a und ε_g hängen bei einer gegebenen Schaltung von der Schwingungszahl ab. Um die Abhängigkeit aller Größen von den einzelnen Schaltungselementen überblicken zu können, sind diese für die Röhre Tungsram G 405 in der Tabelle 1 berechnet worden. In der Tabelle befinden sich die Daten von 13 Schaltungen, deren Zusammensetzungen in den ersten zwei Reihen zu sehen sind. Spalte 1 bezieht sich auf eine Schaltung mit reinen Ohmschen Widerständen. Der Unterschied zwischen kleiner und großer Selbstinduktion im Gitterkreis ist bei 2 und 3 zu sehen. In den Spalten 4 und 5 enthält auch der Anodenkreis Selbstinduktion. Von 6 bis 9 kommen ferner Kapazitäten als Blindwiderstände vor. (Es wurde der Einfachheit halber angenommen, daß die Gleichspannungen durch sehr große Widerstände

1.

7	8	9	10	11	12	13
10^{-10} F	10^{-10} F	0,01 H	10000 Ω und 0,01 H in Reihe	10000 Ω und 10^{-10} F parallel	0,01 H und 10^{-10} F parallel	10000 Ω und 0,01 H in Reihe
100000 Ω	0,1 H	10^{-11} F	100000 Ω und 0,1 H in Reihe	100000 Ω und 10^{-11} F parallel	0,1 H und 10^{-11} F parallel	kurzgeschlossen
10000	10000	10000	14100	7070	∞	14100
-90^0	-90^0	90^0	45^0	-45^0	0^0	45^0
100000	100000	100000	141000	70700	∞	0
0^0	90^0	-90^0	45^0	-45^0	0^0	0^0
3,758	3,758	3,758	3,715	2,327	8,026	3,715
0,803	0,790	0,790	0,511	0,575	0	3,715
$-62^0 04'$	$-62^0 04'$	$62^0 04'$	$25^0 54'$	$-33^0 10'$	0^0	$25^0 54'$
$-62^0 18'$	$-62^0 18'$	$62^0 18'$	$26^0 01'$	$-33^0 18'$	0^0	$26^0 01'$
$-62^0 16'$	$39^0 51'$	$-39^0 51'$	$-14^0 06'$	$16^0 14'$	0^0	$25^0 54'$
$-62^0 18'$	$-152^0 18'$	$152^0 18'$	$-18^0 59'$	$-11^0 42'$	0^0	$26^0 01'$
0	0	0	2,68	4,44	0	14,91
10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	$0{,}707 \cdot 10^{-4}$	$1{,}41 \cdot 10^{-4}$	0	$0{,}707 \cdot 10^{-4}$
0,266	0,266	0,266	0,269	0,430	0,125	0,269
$1{,}237 \cdot 10^{-5}$	$1{,}237 \cdot 10^{-5}$	$1{,}237 \cdot 10^{-5}$	$1{,}249 \cdot 10^{-5}$	$1{,}996 \cdot 10^{-5}$	$0{,}575 \cdot 10^{-5}$	$1{,}249 \cdot 10^{-5}$
1,245	1,266	1,266	1,957	1,739	∞	0,269

an den Elektroden geführt werden.) Bei 10 und 11 sind gemischte Kreise vorhanden und in 12 liegt Resonanz vor. Spalte 13 zeigt einen Fall ohne Gitterwiderstand. Für die Berechnung sämtlicher Spalten gelten folgende Daten:

Steilheit des Anodenstromes . . . . . $\dot{S} = 4{,}25 \cdot 10^{-4}\,\Omega^{-1}$,
Innerer Anodenwiderstand . . . . . $R_{ia} = 18870\,\Omega$,
Durchgriff . . . . . $D = 0{,}1246$,
Steilheit des Gitterstromes . . . . . $S_g = 4{,}66 \cdot 10^{-5}\,\Omega^{-1}$,
Innerer Gitterwiderstand . . . . . $R_{ig} = 1{,}741 \cdot 10^7\,\Omega$,
Gitterdurchgriff. . . . . $D_g = 0{,}001233$,
Kreisfrequenz . . . . . $\omega = 10^6$ Hertz,
Ruhewert der Gitterspannung . . . . . „e_g“ $= +2{,}5$ Volt,
„ „ Anodenspannung . . . „e_a“ $= 42{,}2$ Volt,
„ des Gitterstromes . . . . . „i_g“ $= 3{,}60 \cdot 10^{-5}$ Amp.
„ „ Anodenstromes . . . . „i_a“ $= 1{,}92 \cdot 10^{-3}$ Amp.,

Die Stellen der Arbeitspunkte wurden bei jeder Schaltung gleich gewählt, um einen besseren Vergleich zu ermöglichen. Eine Zeile enthält die Werte der Leistungsverstärkung ($\mathfrak{A}$). Diese Größe ist in einigen Spalten deshalb Null, weil dort in den Anodenkreisen nur Blindwiderstände angenommen wurden. Der Unterschied der $\mathfrak{A}$-Werte bei den Schaltungen 2 und 3 ist verschwindend klein, denn die Leistungsaufnahme des Gitterkreises wird im Falle beider größtenteils durch den inneren Gitterkreis bestimmt. Überall setzt ein großes $\mathfrak{R}_g$ die Leistungsverstärkung sehr herab. In den letzten vier Zeilen sind die Amplituden der Betreibsdaten verzeichnet, wenn $e_{a0} = 1$ Volt ist. Das Zahlenmaterial zeigt den großen Einfluß des Gitterkreises, wenn $\mathfrak{R}_g$ groß ist. In den Spalten 2 und 13 ist der Gitterwiderstand klein, bzw. Null und aus diesem Grunde bleibt C_1 verhältnismäßig groß. In den weiteren Spalten ist C_1 wegen des beträchtlichen Gitterwiderstandes viel kleiner als γ. Im Resonanzfalle hat sich $C_1 = 0$ ergeben, weil der Gitterkreis in dieser Schaltung in Reihe mit der elektromotorischen Kraft liegt. Bei den gebräuchlichen Verstärkern ist das nicht der Fall.

Budapest, November 1933.

Spezifische Wärmen des realen Gases.

Von **E. J. M. Honigmann** in Wien.

(Eingegangen am 15. Dezember 1933.)

Unter einem „realen Gas" ist im folgenden ein solches verstanden das den kalorischen Zustandsgleichungen

$$\mathrm{d}(PV) = \frac{n-1}{n}\,\mathrm{d}J \tag{1}$$

bzw.

$$\mathrm{d}\,(PV) = (n-1)\,\mathrm{d}\,U \tag{2}$$

genügt, wobei P den Druck, V das Volumen, J den Wärmeinhalt $\mathrm{d}J = \mathrm{d}Q + V\,\mathrm{d}P$), U die innere Energie ($\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q - P\,\mathrm{d}V$) und n eine noch näher zu bezeichnende Proportionalitätsgröße des realen Gases darstellt.

Umfangreiche empirisch-graphische Untersuchungen haben gezeigt, daß die experimentell ermittelten Zustandsgrößen der gesättigten und überhitzten Dämpfe von Wasser, Ammoniak, Schwefeldioxyd, Kohlendioxyd, Sauerstoff, Luft, Chlormethyl usf. die obigen Gleichungen und ihre Ableitungen mit weitgehender Näherung erfüllen[1]).

Unter der Annahme

$$n = \frac{c_p}{c_v} = \varkappa = \text{const} \tag{3}$$

geht die reale Gasgleichung in die kalorische Zustandsgleichung des durch die thermische Zustandsgleichung

$$PV = RT \tag{4}$$

definierten „idealen Gases" über. *Nicht* jedoch wenn

$$n = \text{const} \neq \varkappa \tag{5}$$

gesetzt wird. In diesem Falle wird zwar n, wie beim idealen Gas, zum Exponenten der Adiabate

$$PV^n = \text{const} \ldots \tag{6}$$

bzw.

$$T\,P^{-\frac{n-1}{n}} = \text{const}, \quad TV^{(n-1)} = \text{const},$$

[1]) E. J. M. Honigmann, ZS. d. Österr. Ing. u. Arch. Ver. **82**, 474, 1930; Forsch. a. d. Geb. d. Ingenieurwes. **2**, 261, 1931, Nr. 7.

die thermische Zustandsgleichung des realen Gases muß aber u. a. den funktionalen Zusammenhängen

$$f\left(\frac{PV}{T}\right) = f_1(PV^n) = f_2\left(TP^{-\frac{n-1}{n}}\right) = f_3(TV^{(n-1)}) \tag{7}$$

genügen.

Im folgenden seien die Zusammenhänge zwischen den spezifischen Wärmen des realen Gases untersucht. Es ist dabei oft vorteilhaft, statt der spezifischen Wärme c deren Reziprokwert, $1/c$, definiert durch

$$\frac{1}{c} = \left(\frac{\partial T}{\partial Q}\right) \tag{8}$$

einzuführen.

Für den Wärmeinhalt und die innere Energie gilt als Folgerung aus den beiden ersten Hauptsätzen

$$\mathrm{d}J = c_p\,\mathrm{d}T - \left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right]\mathrm{d}P, \tag{9}$$

$$\mathrm{d}U = c_v\,\mathrm{d}T + \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P\right]\mathrm{d}V. \tag{10}$$

Die realen Gasgleichungen (1) und (2) ergeben damit für die spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Volumen

$$c_p = \frac{n}{n-1}P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \tag{11}$$

$$c_v = \frac{1}{n-1}V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v. \tag{12}$$

Durch Division ergibt sich

$$\varkappa = \frac{c_p}{c_v} = -n\frac{P}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \tag{13}$$

Setzt man Gleichung (1) in Gleichung (9) ein, so erhält man

$$\frac{n}{n-1}\mathrm{d}(PV) = c_p\,\mathrm{d}T - \left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right]\mathrm{d}P$$

oder bei einer Zustandsänderung längs der Isotherme nach Umformung

$$-n\frac{P}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = 1 + (n-1)\frac{T}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{14}$$

Gleichung (11) in (14) und diese in (13) substituiert führt schließlich zu

$$\varkappa = 1 + c_p\frac{(n-1)^2}{n}\frac{T}{PV}. \tag{15}$$

Ähnlich gelangt man zu

$$\frac{1}{\varkappa} = 1 - c_v \frac{(n-1)^2}{n} \frac{T}{PV}. \tag{16}$$

Der Zusammenhang zwischen den spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Volumen ist damit

$$\frac{1}{c_v} - \frac{1}{c_p} = \frac{(n-1)^2}{n} \frac{T}{PV}. \tag{17}$$

Für die spezifischen Wärmen bei konstantem Wärmeinhalt c_i und konstanter innerer Energie c_u leitet Mache[1]) folgende Beziehung ab:

$$c_i = \frac{c_p}{1 - \frac{T}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}, \tag{18}$$

$$c_u = \frac{c_v}{1 - \frac{T}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v}. \tag{19}$$

Setzt man nach Gleichung (11) und (12) ein, so folgen die spezifischen Temperaturen in dieser Richtung:

$$\frac{1}{c_i} = \frac{1}{c_p} - \frac{n-1}{n} \frac{T}{PV}, \tag{20}$$

$$\frac{1}{c_u} = \frac{1}{c_v} - (n-1) \frac{T}{PV}. \tag{21}$$

Aus diesen Gleichungen ergibt sich in Zusammenhalt mit Gleichung (17)

$$\frac{1}{c_u} - \frac{1}{c_i} = 0 \quad \text{oder} \quad c_i = c_u. \tag{22}$$

Dieser Schluß ergibt sich auch direkt aus der Betrachtung der Ausgangsgleichungen, denn Zustandsänderungen bei konstanter innerer Energie verlaufen gleichzeitig bei konstanter Arbeitsfähigkeit und konstantem Wärmeinhalt, kurz bei konstanter Energie E.

$$U = \text{const}, \quad J = \text{const}, \quad PV = \text{const}, \quad E = \text{const}. \tag{23}$$

Diese Zustandslinien fallen also zusammen, womit eben auch

$$c_i = c_u = c_{pv} = c_e \tag{23a}$$

[1]) H. Mache, Wiener Ber. **138** [2a], 629, 1929, Nr. 8.

wird, wenn unter c_{pv} die spezifische Wärme bei konstanter Arbeitsfähigkeit und unter c_e kurz die bei konstanter Energie verstanden werden soll:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_i = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_u = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{pv} = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_e . \tag{23 b}$$

Die Temperaturänderung längs dieser Zustandslinien bei konstanter Energie in Abhängigkeit von Druck oder Volumen nach dem I. Hauptsatz

$$\mathrm{d}\,T_e = \frac{1}{c_e} P\,\mathrm{d}\,V_u = -\frac{1}{c_e} V\,\mathrm{d}\,P_i \tag{24}$$

ist dann mit Gleichung (20) und (21) und $\mathrm{d}\,P_i = \mathrm{d}\,P_e$ bzw. $\mathrm{d}\,V_u = \mathrm{d}\,V_e$ definiert durch

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_e = V\left[\frac{n-1}{n}\frac{T}{PV} - \frac{1}{c_p}\right] = V\left[(n-1)\frac{T}{PV} - \frac{1}{c_v}\right], \tag{25}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_e = -P\left[\frac{n-1}{n}\frac{T}{PV} - \frac{1}{c_p}\right] = -P\left[(n-1)\frac{T}{PV} - \frac{1}{c_v}\right]. \tag{25 a}$$

Damit ist unter anderem die Temperaturänderung beim Drosseln des realen Gases bestimmt.

Die spezifische Wärme längs der oberen Grenzkurve c'', also für Sattdampf, für welchen die reale Gasgleichung ebenfalls gilt, ist allgemein bestimmt durch

$$c'' = c_p'' - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\mathrm{d}\,P_e}{\mathrm{d}\,T}\right).$$

c_p'' stellt die spezifische Wärme bei konstantem Druck an der Grenzkurve, der letzte Differentialquotient rechts die Tangente an die Sättigungsdruck-Temperaturlinie $[P_e = f(T)]$ dar.

Setzt man für den partiellen Differentialquotienten nach Gleichung (11) ein und berücksichtigt noch die Clausius-Clapeyronsche Gleichung für die Verdampfungswärme r

$$\frac{\mathrm{d}\,P_e}{\mathrm{d}\,T} = \frac{r}{T(V'' - V')}$$

und die Mollierse Bezeichnung für die „äußere Verdampfungswärme" ψ

$$P(V'' - V') = \psi,$$

so ergibt sich schließlich

$$c'' = c_p''\left(1 - \frac{n-1}{n}\frac{r}{\psi}\right). \tag{26}$$

Mit den Zahlenwerten nach den Tabellen für Wasserdampf von Knoblauch-Raisch-Hausen-Koch wurden die c''-Werte nach dieser

Gleichung berechnet. Die von Mache[1]) früher ermittelten Zahlen schließen sich ihnen gut an. Die c''-Werte zeigen mit steigender Sättigungstemperatur anfänglich einen sinkenden Verlauf, um dann über ein Minimum wieder anzusteigen. Sie sind im ganzen Bereich negativ.

Für das reale Gas ist neben $1/T$ u. a. auch die Größe $1/PV$ ein integrierender Faktor, welcher

$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U + P\,\mathrm{d}V,$$
$$\mathrm{d}Q = \mathrm{d}J - V\,\mathrm{d}P$$

zu einem vollständigen Differential macht.

Die so entstehende Zustandsgröße H ist definiert durch

$$\mathrm{d}H = \frac{\mathrm{d}U + P\,\mathrm{d}V}{PV} = \frac{\mathrm{d}J - V\,\mathrm{d}P}{PV} \tag{27}$$

und wie die Entropie S, deren eindeutige Funktion sie ist,

$$\underline{H = f(S)} \tag{28}$$

durch eine stetige Zunahme bei allen Zustandsänderungen der realen Gase ausgezeichnet:

$$\underline{\mathrm{d}H \geqq 0.} \tag{29}$$

Während für die Entropie des realen Gases die allgemeine Funktionsgleichung

$$\underline{S = f_1(PV^n) = f_2\left(TP^{-\frac{n-1}{n}}\right) = f_3(TV^{(n-1)}) = f_4\left(\frac{PV}{T}\right)} \tag{30}$$

gilt, kann H nach der speziellen Gleichung

$$\underline{H - H_1 = \frac{1}{n-1}\lg_n \frac{PV^n}{P_1 V_1^n}} \tag{31}$$

berechnet werden, wobei H_1 diese Größe beim Druck P_1 und Volumen V_1 darstellt.

Die Zustandsgröße H ist, wie die Entropie, für die Adiabate konstant. Mit ihrer Hilfe läßt sich für das reale Gas ein durch einfachste Gesetzmäßigkeiten ausgezeichnetes Wärmediagramm (PV, H-Diagramm)[2]) entwickeln, das die Vorausberechnung aller Zustandsgrößen des gesamten Überhitzungsgebietes gestattet, wenn die Sättigungslinie oder eine beliebige Zustandslinie bekannt ist.

Die Abhängigkeit der spezifischen Wärmen von H ergibt sich wie folgt.

---

[1]) H. Mache, Einf. in die Theorie der Wärme. S. 279. Berlin-Leipzig 1921. — [2]) E. J. M. Honigmann, Schweizer Bauzeitung **97**, 61, 1931.

Nach Gleichung (28) und (30) ist u. a. die Größe H eine eindeutige Funktion von PV/T

$$H = f\left(\frac{PV}{T}\right). \tag{32}$$

Ferner ist die spezifische Wärme bei konstantem Druck

$$c_p = \frac{n}{n-1}\left(\frac{\partial (PV)}{\partial T}\right)_p. \tag{11}$$

Es läßt sich der partielle Differentialquotient umformen zu

$$\left(\frac{\partial (PV)}{\partial T}\right)_p = \frac{PV}{T} + T\left(\frac{\partial \frac{PV}{T}}{\partial T}\right)_p. \tag{33}$$

Da

$$\left(\frac{\partial \frac{PV}{T}}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \frac{PV}{T}}{\partial H}\right)_p \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \tag{34}$$

ist, $\mathrm{d}H$ bei konstantem Druck sich aber aus der Definitionsgleichung (27) zu

$$\mathrm{d}H_p = \frac{c_p \,\mathrm{d}T_p}{PV}, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{PV} \tag{35}$$

ergibt, und schließlich nach Gleichung (32)

$$\left(\frac{\partial \frac{PV}{T}}{\partial H}\right)_p = \frac{\mathrm{d}\frac{PV}{T}}{\mathrm{d}H} \tag{36}$$

wird, folgt für die spezifische Temperatur bei konstantem Druck

$$\frac{1}{c_p} = \frac{n-1}{n}\frac{T}{PV} + \frac{\mathrm{d}\frac{T}{PV}}{\mathrm{d}H}. \tag{37}$$

Auf ähnlichem Wege läßt sich finden:

$$\frac{1}{c_v} = (n-1)\frac{T}{PV} + \frac{\mathrm{d}\frac{T}{PV}}{\mathrm{d}H}. \tag{38}$$

Aus Gleichung (20), (23a) und (37) stellt sich aber auch die spezifische Temperatur bei konstanter Energie dar:

$$\frac{1}{c_e} = \frac{\mathrm{d}\frac{T}{PV}}{\mathrm{d}H}. \tag{39}$$

Es ist somit möglich die spezifischen Wärmen zu berechnen, wenn die T/PV, H-Linie vorliegt; sie sind ebenfalls eindeutige Funktionen von H:

$$c_e = f_1(H), \quad c_v = f_2(H), \quad c_p = f_3(H) \ldots \tag{40}$$

Den Beziehungen (37) bis (40) entsprechende Gleichungen lassen sich, ebenfalls unter Voraussetzung von Gleichung (1) und (2), für die Entropie angeben. So ist

$$\underline{\frac{1}{c_p} = \frac{n-1}{n}\frac{T}{PV} + \frac{\mathrm{d}\left(\lg_n \frac{T}{PV}\right)}{\mathrm{d}S}}, \tag{41}$$

$$\underline{\frac{1}{c_v} = (n-1)\frac{T}{VP} + \frac{\mathrm{d}\left(\lg_n \frac{T}{VP}\right)}{\mathrm{d}S}}, \tag{42}$$

$$\underline{\frac{1}{c_e} = \frac{\mathrm{d}\left(\lg_n \frac{T}{PV}\right)}{\mathrm{d}S}}. \tag{43}$$

Aus den Gleichungen (37) und (39) bzw. (41) bis (42) ergeben sich mit einigen Umformungen auch neue Beziehungen zwischen n und $\varkappa$, wenn man

$$(n-1)\,c_e\frac{T}{PV} = (n-1)\frac{T}{PV}\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}\frac{T}{PV}} = (n-1)\frac{T}{PV}\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}\left(\lg_n \frac{T}{PV}\right)} = z \tag{44}$$

setzt:

$$\underline{\varkappa = \frac{c_p}{c_v} = \frac{z+1}{\frac{1}{n}z+1}}. \tag{45}$$

Für den Grenzwert der spezifischen Wärme, wenn H oder die Entropie gegen ∞ strebt, wird das reale Gas in das ideale Gas übergehen, da der Druck gegen Null konvergiert. Es wird somit

$$\frac{T}{PV} = \frac{1}{R} = \text{const}, \quad \frac{1}{c_e} = 0$$

und deshalb nach Gleichung (37) und (41)

$$\lim_{H\to\infty}\frac{1}{c_p} = \lim_{S\to\infty}\frac{1}{c_p} = \underline{\frac{n-1}{Rn} = \frac{1}{c_{p_0}}}. \tag{46}$$

Ebenso

$$\lim_{H\to\infty}\frac{1}{c_v} = \lim_{S\to\infty}\frac{1}{c_v} = \underline{\frac{n-1}{R} = \frac{1}{c_{v_\infty}}}. \tag{47}$$

c_{p_0} ist der Grenzwert der spezifischen Wärme bei gegen Null konvergierendem Druck ebenso beim gleichen Grenzübergang c_{v_∞} der Grenzwert der spezifischen Wärme bei, nach der idealen Gasgleichung, gleichzeitig gegen unendlich konvergierendem Volumen[1]).

Mit Hilfe der Beziehungen (46) und (47) lassen sich nun die früher abgeleiteten Gleichungen wie folgt schreiben, wobei $n = \varkappa_0 = \frac{c_{p_0}}{c_{v_\infty}}$ gesetzt wird:

$$\mathrm{d}\,(PV) = \frac{R}{c_{p_0}}\,\mathrm{d}\,J, \tag{1}$$

$$\mathrm{d}\,(PV) = \frac{R}{c_{v_\infty}}\,\mathrm{d}\,U, \tag{2}$$

$$\varkappa = \frac{c_p}{c_v} = 1 + c_p \frac{R^2}{c_{p_0}\,c_{v_\infty}} \frac{T}{PV} \tag{15}$$

oder

$$(\varkappa - 1) = \frac{c_p}{c_{p_0}} \frac{RT}{PV}\,(\varkappa_0 - 1), \tag{15a}$$

$$\frac{1}{\varkappa} = \frac{c_v}{c_p} = 1 - c_v \frac{R^2}{c_{p_0}\,c_{v_\infty}} \frac{T}{PV} \tag{16}$$

oder

$$\left(1 - \frac{1}{\varkappa}\right) = \frac{c_v}{c_{v_\infty}} \frac{RT}{PV} \left(1 - \frac{1}{\varkappa_0}\right). \tag{16a}$$

$$c'' = c_p'' \left(1 - \frac{R}{c_{p_0}} \frac{r}{\psi}\right), \tag{26}$$

$$\frac{1}{c_p} = \frac{R}{c_{p_0}} \frac{T}{PV} + \frac{1}{c_e}, \qquad (37),\ (41)$$

$$\frac{1}{c_v} = \frac{R}{c_{v_\infty}} \frac{T}{PV} + \frac{1}{c_e}, \qquad (38),\ (42)$$

$$\frac{1}{c_e} = \frac{\mathrm{d}\left(\frac{T}{PV}\right)}{\mathrm{d}\,H} = \frac{\mathrm{d}\left(\lg_n \frac{T}{PV}\right)}{\mathrm{d}\,S}. \qquad (39),\ (43)$$

[1]) Beide Werte stellen mathematische Grenzwerte ohne physikalische Realisierbarkeit dar, da beim Druck Null eben kein substantielles Gas, sondern absolutes Vakuum den Raum erfüllt. Für dieses wird $c = \frac{\mathrm{d}\,Q}{\mathrm{d}\,T} = \frac{0}{0}$, da wir ihm weder Wärme zuführen, noch eine Temperatur bzw. Temperaturänderung zuordnen können. Das hindert — nach unserer bisherigen Anschauung — nicht, diesen Grenzwerten bestimmte, von Gas zu Gas verschiedene, durch stetige Extrapolation der Versuchswerte gewonnene, meist auch temperaturabhängige Zahlenwerte zuzuschreiben.

Es muß nach Gleichung (46) die Annahme einer konstanten spezifischen Wärme bei Nulldruck, wie bei Callendar, zu einem konstanten Adiabatenexponenten $n = 1{,}30 = \text{const}$ führen[1]), was auch aus seinen Dampftafeln ersichtlich ist. So gut auch die letztere Erscheinung durch das Experiment bestätigt schien, in so deutlichem Widerspruch stand erstere Annahme mit den bisherigen Extrapolationen, die auf ein Ansteigen der spezifischen Wärme bei Nulldruck mit der Temperatur hinwiesen.

Gleichung (46) ermöglicht aber nun auch eine gegen Gleichung (5) willkürlose Aufstellung der realen Gasgleichung (1) und (2). Setzt man für c_{p_0}, z. B. für Wasserdampf in Gleichung (1) mit Eucken

$$c_{p_0} = 4R + R\frac{\left(\frac{\Theta_1}{T}\right)^2 e^{\frac{\Theta_1}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta_1}{T}} - 1\right)^2} + 2R\frac{\left(\frac{\Theta_2}{T}\right)^2 e^{\frac{\Theta_2}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta_2}{T}} - 1\right)^2} \tag{48}$$

an, wobei

$$\Theta_1 = 2280, \quad \Theta_2 = 5370$$

ist, drückt in dieser Gleichung die absolute Temperatur T durch PV/R aus und setzt in Gleichung (1) ein, so kann man sie integrieren.

$1/PV$ bleibt auch jetzt integrierender Faktor[2]) von $\mathrm{d}Q = \mathrm{d}J - V\mathrm{d}P$. H ergibt sich dann nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{aligned} H - H_a &= f(PV) - \lg_n P, \\ f(PV) &= 4\lg_n(PV) + \frac{x_1}{e^{x_1}-1} + 2\frac{x_2}{e^{x_2}-1} + \lg_n\frac{e^{x_1}}{e^{x_1}-1} \\ &\qquad + 2\lg_n\frac{e^{x_2}}{e^{x_2}-1}, \end{aligned}\right\} \tag{49}$$

wobei

$$x_1 = \frac{R\Theta_1}{PV}, \quad x_2 = \frac{R\Theta_2}{PV}$$

ist, oder

$$\left.\begin{aligned} H - H_a &= f_1(PV) + \lg_n V, \\ f_1(PV) &= f(PV) - \lg_n PV \end{aligned}\right\} \tag{50}$$

wobei

zu setzen ist. H_a ist die Integrationskonstante bei unbestimmter Integration.

---

[1]) H. L. Callendar, Extended Steam Tables, Engineering 1929, S. 546. — [2]) Die Integrabilitätsbedingung ist allgemein für alle kalorischen Zustandsgleichungen der Form $F[(PV), J] = 0$ mit $1/PV$ als integrierendem Faktor erfüllt.

Mit diesen Gleichungen wurde nach der Grenzkurve für Wasserdampf ein PV, H-Diagramm entworfen. Es gab die amerikanischen direkten Druck-Temperaturmessungen bei konstantem Volumen[1]) mit überraschender Genauigkeit wieder. Aus dem Diagramm fand sich die (T/PV), H-Linie mit deren Hilfe dann die spezifische Wärme bei konstanter Energie in Abhängigkeit von H graphisch ermittelt und aufgetragen werden konnte. Schließlich wurde nun nach den Versuchswerten für c_p von Knoblauch und Mitarbeitern[2]), sowie nach denen von We. Koch[3]) nach der Gleichung

$$\frac{1}{c_p} = \frac{1}{c_{p_0}} \frac{RT}{PV} + \frac{1}{c_e} \tag{37a}$$

c_{p_0} errechnet und mit dem sich nach der Ausgangsgleichung (48) ergebenden Werte verglichen.

Die Streuung beträgt etwa $\pm 6\%$, steht also im Widerspruch zu der ausgezeichneten Übereinstimmung der amerikanischen Versuchswerte. Weitere Untersuchungen und Berechnungen zur Behebung dieser Abweichungen sind erst in dem Zeitpunkt möglich, bis mehr und weiter gesichertes Versuchsmaterial vorliegt. Weichen doch die Angaben über c_p bei den höchsten Drucken des am genauesten untersuchten Gases (Wasserdampf) heute noch bis zu 33% voneinander ab.

Wien, im Dezember 1933.

---

[1]) F. G. Keyes u. L. B. Smith, Contributions Nr. 281, 296, 297 from the Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass. 1932, 1933. — [2]) O. Knoblauch, E. Raisch, H. Hausen, We. Koch, Tabellen, 2. Aufl. 1932. — [3]) We. Koch, Forsch. a. d. Geb. d. Ingenieurwes. **2**, 261, 1931, Nr. 7.

Über die gequantelte Brownsche Bewegung.

Von **Mizuho Satô** in Tokio.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 11. November 1933.)

Als eine Fortsetzung der früheren Abhandlung wird die gequantelte Brownsche Bewegung ausführlicher untersucht, indem die in Betracht kommenden Größen für Helium und Wasserstoff numerisch ausgerechnet werden. Dabei wird gezeigt, daß diese gequantelte Bewegung eine beobachtbare Größe ausmacht, wenn sich ein Körperteilchen in einem stark quantisierten Gase bewegt.

Im folgenden möchte ich quantitativ untersuchen, ob die gequantelte Brownsche Bewegung, die von mir[1]) auf Grund der Fermischen Statistik diskutiert wurde, durch das Experiment bestimmt werden kann, indem ich die in Betracht kommenden Größen numerisch ausrechne.

Die in einem quantisierten Gase geltende Formel für die Brownsche translatorische Bewegung lautet[2]):

$$\left.\begin{aligned} \overline{\Delta_q^2} &= \overline{\Delta_0^2} + \frac{1}{2}\varkappa T^2 . t \\ \overline{\Delta_0^2} &= \frac{4}{9}\frac{hG}{\varepsilon \nu R_1^2}\left(\frac{3\nu}{4\pi G}\right)^{4/3} . t \\ \varkappa &= \frac{8}{27}\frac{\mu G}{h^3 \nu^2 R_1^2}(2\pi k)^2 \end{aligned}\right\} \quad A \gg 1, \tag{1}$$

während der klassische Zustand durch

$$\left.\begin{aligned} \overline{\Delta^2} &= 2B\frac{R}{N}T . t \\ B &= \frac{3}{8\sqrt{2\pi\mu k T}\,\nu R_1^2} . \end{aligned}\right\} \quad A \ll 1 \tag{2}$$

gegeben ist. Will man also die gequantelte Bewegung mit (1) untersuchen, so hat man erst die Größenordnung von A des Gases zu prüfen. Berechnet man etwa den Wert von A für ein ideales Gas beim normalen Druck, so kann man wohl leicht bemerken, daß A gegen Eins nicht zu groß ist, wenn auch die Temperatur des Gases genügend tief ist. Dagegen wird A für ein Elektronengas im Metalle sehr groß, z. B. für Silber[3]) (Atomgewicht = 107,9, Dichte = 10,5 g/cm³; Temperatur = 300°):

$$A = \frac{\nu h^3}{G}(2\pi\mu k T)^{-3/2} = \frac{166}{712}\cdot 10^4 \gg 1, \quad (G = 2 \text{ gesetzt}).$$

---

[1]) M. Satô, ZS. f. Phys. **86**, 667, 1933. — [2]) Vgl. hierzu ebenda S. 671, Gleichung (21). — [3]) A. Sommerfeld, ebenda **47**, 1, 1928, siehe S. 15.

Es ist klar, daß dieser Unterschied zwischen dem Elektronengas und dem idealen Gas in der Verschiedenheit der Massen des Elektrons und des Moleküls liegt. Wenn man daher die gequantelte Bewegung beobachten will, so hat man ein Gas bei hohem Druck anzunehmen. Unter diesen Umständen wählen wir Helium und Wasserstoff beim Druck von 10 Atm. aus, indem wir deren Dichten nach der klassischen Gasgleichung annähernd berechnen[1]). Wir geben die Werte von A in folgenden Tabellen:

Tabelle 1. He.

T abs.	$A = \frac{\nu h^3}{G}(2\pi\mu k T)^{-3/2}$
3,0	28,5
4,2	17,2
4,5	15,5
5,0	13,2
6,0	10,1

$\mu = 6{,}64 \cdot 10^{-24}$,
$\nu = 2{,}27 \cdot 10^{23}$.

Tabelle 2. H_2.

T abs.	$A = \frac{\nu h^3}{G}(2\pi\mu k T)^{-3/2}$
8,0	17,0
10,0	12,2
12,0	9,3
15,0	6,6
21,0	4,0

$\mu = 3{,}32 \cdot 10^{-24}$,
$\nu = 2{,}12 \cdot 10^{23}$.

$h = 6{,}55 \cdot 10^{-27}$ erg · sec, $k = 1{,}37 \cdot 10^{-16}$ erg/Grad, $G = 1$.

Auf Grund dieser Tabellen können wir behaupten, daß ein solches Gas in diesen Zuständen gequantelt ist. Deshalb wenden wir auf diese Gase die Formel (1) an. Bei der Auswertung der mittleren Verschiebungsquadrate setzen wir: $R_1 = 5 \cdot 10^{-5}$ cm.

1. Helium. Für $t = 1$ sec finden wir:

$$\overline{\Delta_0^2} = \frac{4}{9}\frac{h}{\varepsilon \nu R_1^2}\left(\frac{3\nu}{4\pi G}\right)^{4/3} = 6{,}95 \cdot 10^{-12}\,\text{cm}^2,$$

$$\varkappa = \frac{8}{27}\frac{\mu}{h^3 \nu^3 R_1^2}(2\pi k)^2 = 4{,}12 \cdot 10^{-14}\,\text{cm}^2.$$

Bei dem normalen Siedepunkt $T = 4{,}2^0$ abs. von Helium erhalten wir:

$$\overline{\Delta_q^2} = \overline{\Delta_0^2} + \frac{1}{2}\varkappa T^2 = 7{,}31 \cdot 10^{-12}\,\text{cm}^2,$$

$$\overline{\Delta_k^2} = 2B\frac{R}{N}T = 4{,}99 \cdot 10^{-12}\,\text{cm}^2.$$

[1]) Hierbei haben wir Wasserstoff auch als ein Fermisches Gas angesehen. Natürlich wächst der Druck bei der Erhöhung der Temperatur, falls das Volumen des Gases konstant gehalten ist. Die Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit ist aus den Kayeschen Tabellen beim Normalsiedepunkt berechnet. Deshalb kann der Druck bei anderen Temperaturen nicht genau 10 Atm. sein.

Die mittleren Verschiebungen pro Minute werden folgendermaßen ausgerechnet:

$$\sqrt{\overline{\Delta^2_{q,\,\min}}} = 2{,}09 \cdot 10^{-5}\ \text{cm}.$$

$$\sqrt{\overline{\Delta^2_{k,\,\min}}} = 1{,}76 \cdot 10^{-5}\ \text{cm}.$$

Bezeichnen wir die Differenz zwischen $\overline{\Delta^2_q}$ und $\overline{\Delta^2_k}$ mit $\delta\,\overline{\Delta^2}$, so erhalten wir das Verhältnis:

$$\delta\,\overline{\Delta^2} : \overline{\Delta^2_k} = 0{,}447 : 1.$$

In der Fig. 1 zeigen wir dies mit

$$XY : YZ = 44{,}7 : 100.$$

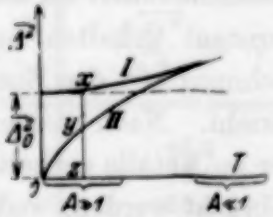


Fig. 1. I: Gequantelter Zustand. II: Klassischer Zustand.

Tabelle 3. He.

T abs.	$\overline{\Delta^2_q} \cdot 10^{12}\ \text{cm}^2$	$\overline{\Delta^2_k} \cdot 10^{12}\ \text{cm}^2$	$\delta\,\overline{\Delta^2} \cdot 10^{12}\ \text{cm}^2$	$\frac{\delta\,\overline{\Delta^2}}{\overline{\Delta^2_k}} \cdot 100\,\%$
3,0	7,14	4,21	2,93	69,6
4,2	7,31	4,99	2,32	44,7
4,5	7,37	5,16	2,21	42,8
5,0	7,47	5,44	2,03	37,4
6,0	7,69	5,97	1,72	29,8

Die Zahlenwerte dieser mittleren Verschiebungsquadrate pro Sekunde machen die beobachtbaren Größen aus.

2. *Wasserstoff.* In diesem Falle haben wir:

$$\overline{\Delta^2_0} = 14{,}70 \cdot 10^{-12}\ \text{cm}^2, \quad \text{für } t = 1\ \text{sec},$$

$$\varkappa = 2{,}29 \cdot 10^{-14}\ \text{cm}^2.$$

Beim normalen Siedepunkt $T = 21^0$ abs. von Wasserstoff bekommen wir:

$$\overline{\Delta^2_q} = 19{,}71 \cdot 10^{-12}\,\text{cm}^2, \qquad \sqrt{\overline{\Delta^2_{q,\,\min}}} = 3{,}44 \cdot 10^{-5}\ \text{cm},$$

$$\overline{\Delta^2_k} = 16{,}88 \cdot 10^{-12}\,\text{cm}^2, \qquad \sqrt{\overline{\Delta^2_{k,\,\min}}} = 1{,}01 \cdot 10^{-5}\ \text{cm}.$$

$$XY : YZ = 16{,}7 : 100.$$

Tabelle 4. H_2.

T abs.	$\overline{\Delta^2_q} \cdot 10^{12}\ \text{cm}^2$	$\overline{\Delta^2_k} \cdot 10^{12}\ \text{cm}^2$	$\delta\,\overline{\Delta^2} \cdot 10^{12}\ \text{cm}^2$	$\frac{\delta\,\overline{\Delta^2}}{\overline{\Delta^2_k}} \cdot 100\,\%$
8,0	15,43	10,40	5,03	47,9
10,0	15,84	11,62	4,22	36,3
12,0	16,34	12,73	3,61	27,5
15,0	17,26	14,25	3,01	21,1
21,0	19,71	16,88	2,83	16,7

Diese Zahlenwerte sind größer als die beim Helium und zwar ist die Temperatur von Wasserstoff höher als die von Helium. Deshalb können wir behaupten, daß Wasserstoff zu dieser experimentellen Prüfung brauchbarer ist als Helium.

In den obigen Rechnungen haben wir die Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit als konstant angegeben, indem wir das Volumen des Gases konstant gehalten haben, was den bekannten Sommerfeldschen Berechnungen[1]) der Energie sowie des Druckes des Fermischen Gases entspricht. Nach meiner Meinung muß ein metallisches Atom durch Stöße der im Metalle enthaltenen freien Elektronen in eine Brownsche Bewegung gebracht werden, wodurch dessen Wärmebewegung geändert werden wird. Auf diese Brownsche Bewegung ist auch die Theorie anzuwenden.

Nun wollen wir eine theoretische Folgerung hinzufügen. Da die gequantelte Bewegung dem Quadrat der absoluten Temperatur proportional ist, so macht die Differenz $(\overline{\Delta_1^2} - \overline{\Delta_2^2})$ eine beträchtliche Größe aus, wenn auch die Differenz $(T_1 - T_2)$ nicht sehr groß ist. Auf diese Weise ist die Plancksche Konstante nach folgender Formel zu bestimmen[2]):

$$h = \frac{2}{3}\left\{2\pi^2 \frac{\mu k^2 t}{\nu^2 R_1^2} \frac{(T_1^2 - T_2^2)}{(\overline{\Delta_1^2} - \overline{\Delta_2^2})}\right\}^{1/3}, \quad (G = 1 \text{ gesetzt}).$$

Für die Drehbewegung haben wir[3]):

$$\left.\begin{aligned} \overline{\Delta_r^2} &= \overline{\Delta_{r,0}^2} + \frac{1}{2}\varkappa_r T^2 \cdot t \\ \overline{\Delta_{r,0}^2} &= \frac{8}{9}\frac{h}{\varepsilon \nu R_1^4}\left(\frac{3\nu}{4\pi}\right)^{3/4} \cdot t \\ \varkappa_r &= \frac{16}{27}\frac{\mu}{h^3 \nu^2 R_1^4}(2\pi k)^2 \end{aligned}\right\} \quad (G = 1), \quad A \gg 1 \qquad (3)$$

und

$$\left.\begin{aligned} \overline{\Delta_r^2} &= 2 B_r \frac{R}{N} T \cdot t \\ B_r &= \frac{2}{4\sqrt{2\pi\mu k T}\, \nu R_1^4} \end{aligned}\right\} \quad A \ll 1. \qquad (4)$$

---

[1]) A. Sommerfeld, l. c. S. 14. — [2]) Wenn sich auch die Dichte des Gases mit den Temperaturen ändert, so ist diese Theorie dennoch möglich. Es ergibt sich dabei

$$h = \frac{2}{3}\left[2\pi^2 \frac{\mu k^2 t}{R_1^2(\overline{\Delta_1^2} - \overline{\Delta_2^2})}\left\{\frac{T_1^2}{\nu_1^2} - \frac{T_2^2}{\nu_2^2}\right\}\right]^{1/3},$$

wo ν_1 und ν_2 die Anzahlen der Moleküle in der Volumeneinheit bei T_1 bzw. T_2 sind. Siehe hierzu meine Mitteilung § 3. — [3]) M. Satô, l. c. S. 673, Gleichung (29).

Diese gequantelte Drehbewegung (3) ist also auch größer als nach der klassischen Theorie (4) [Tabellen 5 und 6 [1])]. Für den obigen Wasserstoff bei $T = 15^0$ abs. beträgt der Unterschied etwa 22%. Die experimentelle Prüfung dieser Bewegung halten wir für möglich.

Tabelle 5. He.

T abs.	$\frac{\delta\sqrt{\overline{\Delta^2}}}{\overline{\Delta_k^2}} \cdot 100\,\%$
3,0	69,6
4,2	46,7
4,5	42,8
5,0	37,0
6,0	28,5

Tabelle 6. H_2.

T abs.	$\frac{\delta\sqrt{\overline{\Delta^2}}}{\overline{\Delta_k^2}} \cdot 100\,\%$
8,0	44,2
10,0	36,6
12,0	25,5
15,0	21,9
21,0	18,6

[1]) Hierbei haben wir He und H_2 wie früher angenommen.

Elementare Unschärfen, Grenze des periodischen Systems und Massenverhältnis von Elektron und Proton.

Von **Walter Glaser** und **Kurt Sitte** in Prag.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 18. Dezember 1933.)

I. Es wird gezeigt, daß die Zahl 92 der chemischen Elemente aus der Existenz einer elementaren Unschärfe der Zeit folgt. II. Ausgehend von der Annahme, daß das Neutron als quantenmechanisches System, aufgebaut aus Proton und Elektron angesehen werden kann, wird auf Grund des Prinzips der elementaren Unschärfen seine Ausdehnung auf zwei verschiedenen Wegen berechnet, was zu einem bestimmten Zahlenwert für das Massenverhältnis von Elektron und Proton führt. III. Der Zusammenhang zwischen der Schrödingerschen Zitterbewegung und dem Prinzip der elementaren Unschärfen wird diskutiert.

I. Es muß als einer der schönsten Erfolge der modernen Atomphysik angesehen werden, daß es ihr gelang, den Aufbau des periodischen Systems zu erklären. Auf Grund einfacher Prinzipien sind wir heute imstande, die chemischen Eigenschaften der Elemente aus dem Atombau vorauszusagen und außerdem die Zahl der Elemente in jeder einzelnen Periode anzugeben; dagegen fehlt uns noch immer eine Erklärung dafür, warum die Gesamtzahl der Elemente gerade 92 beträgt. Es wurden natürlich zahlreiche Versuche gemacht, Bedingungen für die größtmögliche Kernladungszahl abzuleiten, aber zufriedenstellend ist keine der bisherigen Lösungen. So ergibt die Bohr-Sommerfeldsche Theorie[1]) aus der Feinstrukturformel als Grenze entweder 137 oder 68, je nachdem ob man für die Azimutalquantenzahl k ganzzahlige oder halbzahlige Werte zuläßt. Auf die gleiche Weise liefert die Diracsche Theorie nach Gordon[2]) den Wert $Z < 118$.

Es scheint nun, daß man auf Grund des Prinzips der elementaren Unschärfen eine Abschätzung angeben kann, die der Zahl 92 sehr nahe kommt.

Die verschiedensten Überlegungen führen dazu, die Heisenbergschen Unbestimmtheitsrelationen dahin zu verschärfen, daß Orts- und Zeitmessungen allein nur bis auf Genauigkeitsschranken Δx und Δt möglich sind, wobei

$$\Delta x = \frac{h}{mc} \quad \text{und} \quad \Delta t = \frac{h}{mc^2} \tag{1}$$

[1]) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien. 4. Aufl. Braunschweig 1924, S. 467. — [2]) W. Gordon, ZS. f. Phys. **48**, 11, 1928.

bedeuten[1]), und m die Masse der Partikel, an dem die Messung der Ortskoordinate x oder Zeitkoordinate t vorgenommen werden soll.

Darüber, ob hierbei die Ruhmasse oder relativistische Masse zu setzen ist, stimmen die Ansichten der Autoren nicht überein. Z. B. liefert die Diskussion der Ortsmessung mit Hilfe des Compton-Effektes[2]) Gleichung (1) mit der relativistischen Masse. Falls man sich auf das Ruhsystem bezieht, wie es im folgenden geschehen soll, ist dieser Unterschied bedeutungslos und unsere Rechnungen sind daher mit beiden Ansichten verträglich. Im übrigen glauben wir nicht, daß das übliche Argument gegen die Ruhmasse, nämlich man könne immer durch eine Lorentzkontraktion das Δx beliebig verkleinern, stichhaltig ist. Denn Lorentz-Transformationen beziehen sich auf makroskopische Systeme (Uhren, Maßstäbe) und die aus Quantenvorstellungen folgende Gleichung (1) ist daher fundamentalerer Natur. In Übereinstimmung mit Schrödinger halten wir die Aufstellung eines Bezugssystems für einen der Quantentheorie unterworfenen mechanischen Vorgang und es bestünde also bei Übergang zu einem Mikrosystem die Forderung nach einer statistischen „Auflösung" der Lorentz-Transformationen derart, daß die klassischen Formeln sich aus einer Art Mittelbildung ebenso ergeben, wie die Newtonschen Bewegungsgleichungen nach Ehrenfest-Ruark aus der Schrödinger-Gleichung.

Die Bedingung, aus der wir eine Grenze für die Atomnummer Z ableiten wollen, ist, klassisch gesprochen, die, daß für jedes Elektron die Umlaufszeit um den Kern nicht kleiner sein darf als die ihm entsprechende elementare Zeitunschärfe $h/m_e c^2$, wobei m_e die Elektronenmasse bedeutet. Dies muß insbesondere für die schnellstumlaufenden, also die beiden K-Schalenelektronen, gelten. Flint und Richardson[3]) haben

---

[1]) H. T. Flint u. O. W. Richardson, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 625, 637, 1928; A. E. Ruark, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 322, 1928; R. Fürth, ZS. f. Phys. **57**, 429, 1929; G. Wataghin, ebenda **65**, 283, 1930; E. Schrödinger, Berl. Ber. 1931, S. 238; L. Landau u. R. Peierls, ZS. f. Phys. **69**, 56, 1931; vgl. W. Pauli, Handb. d. Phys., 2. Aufl., XXIV/1, S. 91, Berlin 1933; L. Schames, ZS. f. Phys. **81**, 270, 1933. — [2]) W. Pauli, a. a. O. — [3]) H. T. Flint u. O. W. Richardson, a. a. O. Hierzu muß bemerkt werden, daß Flint und Richardson $h/m_0 c^2$ als Minimum der Eigenzeit einer Partikel der Ruhmasse m_0 auffassen. Die minimale Zeit ist dann zum Unterschied von (1) durch $\Delta t = \frac{h}{m_0 c^2} \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$ gegeben. Die Anwendung dieser Formel auf die Umlaufszeit des K-Elektrons ergibt dann, daß die Umlaufsgeschwindigkeit v höchstens den Wert $\frac{c}{\sqrt{2}}$ erreichen kann, woraus dann mit dem bekannten

diesen Gedankengang benutzt und sind zu einer Abschätzung $Z < 98$ gekommen. Allerdings ist ihre Ableitung der elementaren Unschärfen nicht einwandfrei und außerdem läßt sich diese klassische Argumentation mit der heutigen Entwicklung der Atommechanik nicht mehr vereinbaren.

Trotzdem können wir korrespondenzmäßig den Gedanken umdeuten, wenn wir das in der Dirac-Gleichung gegebene Bewegungsgesetz des Elektrons in einer solchen Form aussprechen, daß sie der klassischen Lorentzschen Formulierung möglichst nahe kommt. Der Hamiltonsche Operator, der zur Dirac-Gleichung gehört, lautet bekanntlich

$$H = e A_0 + c\,(\alpha_1 P_1 + \alpha_2 P_2 + \alpha_3 P_3 + \alpha_4 m_0 c), \tag{2}$$

wobei P, das quantenmechanische Analogen zum Impuls $m\mathfrak{v}$, durch $P_k = m\dot{x}_k = p_k + \frac{e}{c} A_k$ definiert ist und $A_0, \ldots, A_3$ die Feldpotentiale bedeuten. Das allgemeine Gesetz für die zeitliche Änderung eines beliebigen Operators F hat dann die Form der klassischen Mechanik

$$\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial F}{\partial t} + [H, F], \quad \text{mit} \quad [H, F] = \frac{2\pi i}{h}(HF - FH). \tag{3}$$

Für die Geschwindigkeit $\dot{x}_k = \frac{\mathrm{d}x_k}{\mathrm{d}t}$ ergibt sich daher aus (3) mit (2)

$$\dot{x}_k = c\,\alpha_k. \tag{3a}$$

Wegen $\alpha_k^2 = 1$ folgt, daß die Eigenwerte von $\dot{x}_k$ stets gleich c sind; lauter bekannte Dinge, an die wir nur kurz erinnern wollen.

Da die allgemeine Formel für den Mittelwert eines Operators F

$$\overline{F} = \int \psi^* F \psi \,\mathrm{d}\tau \tag{4}$$

Wert für $v = Z\frac{1}{137}$ für Z die Ungleichung $Z < 98$ folgt. Diese obere Grenze für die Umlaufsgeschwindigkeit kann man nach einer mündlichen Bemerkung von Ph. Frank auch aus der Forderung erhalten, daß die de Broglie'sche Wellenlänge $\frac{h}{m v}\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$ eines gebundenen Elektrons immer größer als die Compton-Wellenlänge h/mc sein soll. Dies ergibt für v die Bedingung $\frac{h}{m_0 v}\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \geq \frac{h}{m c}$ oder $v \leq \frac{c}{\sqrt{2}}$. Nach der alten de Broglie'schen Deutung der Quantenbedingungen entspricht dies unserer Unschärfe (1), angewendet auf die Länge $\Delta x = 2\pi r$ der Elektronenbahn. Denn für die erste Bohrsche Bahn muß ja nach dieser Auffassung die de Broglie-Wellenlänge gleich dem Bahnumfang Δx sein und dies ist nach dem obigen für die mit der Grenzgeschwindigkeit durchlaufene Bahn gerade $\Delta x = \frac{h}{m c}$.

lautet, erhalten wir für $\overline{\dot{x}_k}$

$$\overline{\dot{x}_k} = v_k = c \int \psi^+ \alpha \psi \, d\tau. \tag{5}$$

Entsprechend den Definitionen von Dichte ϱ und Strom j in der Diracschen Theorie

$$\varrho = \psi^+ \psi, \quad \mathfrak{j} = c \psi^+ \alpha \psi^- \tag{6}$$

können wir (5) auch in der Gestalt

$$\mathfrak{v} = \int \mathfrak{j} \, d\tau \tag{7}$$

schreiben, wobei ϱ und j der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \operatorname{div} \mathfrak{j} = 0$$

genügen. Schreibt man $\mathfrak{j}$ in der üblichen Form $\mathfrak{j} = \varrho \mathfrak{u}$, so wird nach (7) $\mathfrak{v}$ als Mittelwert der Strömungsgeschwindigkeit $\mathfrak{u}$ definiert.

Der Erwartungswert $\mathfrak{P} = \overline{P}$ des Impulsoperators P ergibt sich nach (4) zu

$$\mathfrak{P} = \overline{P} = \int \psi^+ P \psi \, d\tau$$

und man kann zeigen[1]), daß die zeitliche Ableitung des Erwartungswertes für den Impuls gleich ist dem Erwartungswert der Lorentz-Kraft, daß also für die Erwartungswerte die Newtonschen Bewegungsgleichungen gelten:

$$\dot{\mathfrak{P}} = \mathfrak{K}. \tag{8}$$

In unserem Falle ist $\overline{\mathfrak{K}} = \int \mathfrak{K} \, \psi^+ \psi \, d\tau$ gleich dem Mittelwert von $-\frac{Z e^2}{r^2}$. Wenn wir einen Radius a definieren wollen, der in möglichst enger Analogie zum klassischen Radius steht, so müssen wir ihn auf Grund der „klassischen" Gleichung (8) definieren. Wir setzen also

$$\frac{1}{a^2} = \overline{\frac{1}{r^2}}. \tag{9}$$

Das Diracsche Analogon zur Elektronenumlaufszeit τ der Bohrschen Theorie ist demnach

$$\tau = \frac{2\pi a}{v}. \tag{10}$$

---

[1]) N. R. Sen, ZS. f. Phys. **66**, 117, 1930; W. Pauli, a. a. O., S. 236; H. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik, 2. Aufl., Leipzig 1932.

Wir berechnen jetzt $\mathfrak{j}$, v und a mit den Eigenfunktionen der K-Schale. Diese lauten[1])

$$\left.\begin{aligned} \psi_1 &= -\frac{iA\gamma}{1+\sqrt{1-\gamma^2}}\, z\, r^{\beta-1} e^{-\frac{r}{b}}, \quad \psi_2 = -\frac{iA\gamma}{1+\sqrt{1-\gamma^2}}\,(x+iy) r^{\beta-1} e^{-\frac{r}{b}}, \\ \psi_3 &= A r^{\beta} e^{-\frac{r}{b}}, \qquad\qquad \psi_4 = 0, \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

wobei

$$\gamma = Z\alpha = \frac{2\pi e^2 Z}{hc}, \quad \beta = \sqrt{1-\gamma^2} - 1, \quad b = \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} \cdot \frac{1}{Z} \tag{11a}$$

gesetzt ist. Der Normierungsfaktor A ergibt sich aus der Bedingung $\int \varrho \, d\tau = 1$ zu

$$A^2 = \frac{1}{\pi b^3} \frac{1}{\Pi(2\beta+2)} \frac{1+\sqrt{1-\gamma^2}}{\gamma} \quad \text{mit} \quad \Pi(x) = \int_0^\infty y^x e^{-y}\, dy. \tag{11b}$$

Für Strom und Dichte erhalten wir hieraus nach (11) und (6)

$$\left.\begin{aligned} \varrho &= \frac{1}{\pi b^3} \frac{1}{\Pi(2\beta+2)} \left(\frac{2r}{b}\right)^{2\beta} e^{-\frac{2r}{b}}, \\ |\mathfrak{j}| = j_\varphi &= \frac{2\gamma}{\pi b^3} \frac{c}{\Pi(2\beta+2)} \left(\frac{2r}{b}\right)^{2\beta} e^{-\frac{2r}{b}}. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Der Radius a und die Geschwindigkeit v ergeben sich gemäß (5) und (9) mit (11a) und (12) zu

$$a = \frac{b}{\sqrt{2}} \sqrt{\beta(+1)(2\beta+1)} = \frac{b}{\sqrt{2}} \sqrt{2(1-\gamma^2) - \sqrt{1-\gamma^2}} \tag{13}$$

und

$$v = c\gamma. \tag{14}$$

Die größtmögliche Kernladung bestimmt sich nun aus der Bedingung, daß die minimale Umlaufszeit (10) größer als die elementare Zeitunschärfe für das Elektron sein muß oder ihr höchstens gleich werden kann

$$\frac{2\pi a}{v} = \frac{h}{m_e c^2}. \tag{15}$$

Einsetzen aus (13) und (14) ergibt die Gleichung

$$\frac{\pi b \sqrt{2}}{c\gamma} \sqrt{2(1-\gamma^2) - \sqrt{1-\gamma^2}} = \frac{h}{m_e c^2}. \tag{16}$$

[1]) C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. London (A) **118**, 654, 1928.

Mit der Abkürzung $\lambda^2 = 1 - \gamma^2$ (16) erhalten wir mit (11a) für λ die Gleichung vierten Grades

$$2\lambda^4 - 6\lambda^2 + \lambda + 2 = 0. \tag{17}$$

Da wir die obere Schranke von Z bestimmen wollen, haben wir den kleinsten Wert von γ anzugeben, der (15) genügt, also diejenige Wurzel von (17) zwischen -1 und $+1$, die den größten Absolutbetrag besitzt. Man findet

$$\lambda = 0{,}7518. \tag{17a}$$

Aus (16) und (11a) ergibt sich hieraus mit den bekannten Werten für die Fundamentalkonstanten e, h, c, m_e für die maximale Anzahl der chemischen Elemente

$$\boxed{Z = 90{,}5 \pm 0{,}5} \tag{18}$$

Diese Grenze kommt der tatsächlichen Zahl 92 sehr nahe; daß der Wert etwas zu klein gefunden wurde, liegt daran, daß wir nur mit einem einzigen Elektron in der K-Schale gerechnet haben, während diese tatsächlich zwei Elektronen enthält. Wenn wir mit der Fiktion eines einzigen Elektrons rechnen, so kommt das darauf hinaus, daß wir eine effektive Kernladung ansetzen, die kleiner ist als die wahre Ladung des Kerns, da sich die Gegenwart des zweiten Elektrons dahin auswirken wird, daß sie einen Teil der Ladung des Kerns scheinbar neutralisiert. Der fiktiven Ladung (18), die auf unser Elektron wirkt, entspricht also eine etwas größere wahre Kernladung und man wird erwarten, daß eine genaue Berücksichtigung der Störung durch das zweite Elektron — und eventuell der äußeren, deren Einfluß aber sehr gering bleiben wird — zum tatsächlichen Wert 92 führen würde.

II. Das Prinzip der elementaren Unschärfen gestattet auch eine Anwendung auf einem ganz anderen Gebiete, nämlich eine Berechnung des Massenverhältnisses von Elektron und Proton. Obzwar die folgenden Rechnungen mit denen von Fürth[1]) formal vollkommen parallel laufen, ist doch ihre Begründung hier eine grundsätzlich andere und scheint weniger Willkürlichkeiten zu enthalten. Bei Fürth entsteht das Neutron durch bloßes Aneinanderfügen von Elektron und Proton, die er als kugelsymmetrische Gebilde mit den Radien r_e und r_p auffaßt, so daß der Neutronenradius $r_n = r_e + r_p$ gesetzt wird. Dabei sind die r_e und r_p effektive Radien, die sich ergeben, wenn man die Ladung von Elektron und Proton einzeln

[1]) R. Fürth, a. a. O. u. ZS. f. Phys. **85**, 294, 1933.

nach einem Exponentialgesetz über den ganzen Raum „verschmiert" denkt. Alle diese Voraussetzungen lassen sich ebenso wie seine heute unnötig erscheinende Zerstrahlungshypothese vermeiden, wenn man das Neutron als wellenmechanisches System — eine Art H-Atom im Kleinen — auffaßt. Die vagen Begriffe Elektronenradius und Protonenradius sollen in unseren Überlegungen überhaupt nicht vorkommen. Außerdem ist zu bemerken, daß die Berechnung eines Massenverhältnisses prinzipiell nur unter Zugrundelegung eines mechanischen Systems ausgeführt werden kann, in dem beide Partikel in Wechselwirkung stehen.

Obzwar uns die spezielle Form der Wellenmechanik des Neutrons noch nicht bekannt ist, können wir doch annehmen, daß eine Reihe allgemeiner Prinzipien der Atommechanik auch hier gültig bleiben. Da die Wechselwirkungsenergie von Elektron und Proton nur eine Funktion der gegenseitigen Entfernung r sein kann, wollen wir voraussetzen, daß der für Zentralkräfte allgemein gültige Schwerpunktssatz auch hier erfüllt ist. Die Eigenfunktion für beide Partikel wird sich daher als Produkt von zwei Funktionen schreiben lassen, von denen die eine nur von den Schwerpunktskoordinaten abhängt, also die mittlere Lage des Schwerpunktes angibt, während die zweite nur die Relativkoordinate r enthält. Um den ersten Teil brauchen wir uns nicht zu kümmern, da wir ruhenden Schwerpunkt voraussetzen können. Nennen wir r_1 und r_2 die Koordinaten des Elektrons und Protons in bezug auf den Schwerpunkt, den wir als Koordinatenursprung wählen, so gilt also

$$r = r_1 + r_2 \quad \text{und} \quad r_1 m_e = r_2 m_p. \tag{19}$$

Aus der Wellenmechanik wollen wir außer dem Schwerpunktssatz als einzige weitere Voraussetzung noch das asymptotische Verhalten des radialen Teiles der Eigenfunktion im Unendlichen übernehmen. Wir setzen auch hier voraus, daß dieser im Unendlichen stärker als jedes Polynom in r verschwinde. Dies legt nahe, für die Eigenfunktionen des Grundzustandes in Analogie zum H-Atom den Ansatz zu machen

$$\psi(r) = B e^{-\frac{r}{r_0}}. \tag{20}$$

Führen wir statt der gegenseitigen Entfernung r noch r_1 und r_2 in (20) ein, so erhalten wir die Eigenfunktionen $\psi_e(r_1)$ und $\psi_p(r_2)$, welche die Lage von Elektron bzw. Proton in bezug auf den Schwerpunkt S bestimmen:

$$\psi_e(r_1) = B e^{-\frac{r_1}{r_0}\frac{m_e + m_p}{m_p}} \quad \text{und} \quad \psi_p(r_2) = B e^{-\frac{r_2}{r_0}\frac{m_e + m_p}{m_e}} \tag{21}$$

Klassisch gesprochen bedeuten unsere Gleichungen, daß das Proton auf einem Kreis mit dem Radius r_2, das Elektron auf einem Kreis mit dem Radius r_1 um den Schwerpunkt S laufen, wobei sich r_1 und r_2 umgekehrt wie die Massen verhalten und ihre gegenseitige Entfernung immer $r = r_1 + r_2$ beträgt.

Die Wahrscheinlichkeitsdichte $w(r)$ für eine bestimmte gegenseitige Entfernung r soll durch $w(r) = \psi\overline{\psi}$ dargestellt werden. Dann ist die Konstante B durch die Normierungsbedingung $\int w(r)\,\mathrm{d}\tau = 1$ bestimmt zu

$$B^2 = \frac{1}{\pi r_0^3}, \tag{22}$$

r_0 würde sich aus der expliziten Form der Wellenmechanik für das Neutron ergeben. Da uns diese nicht bekannt ist, wählen wir folgenden Ausweg: $\psi_p\overline{\psi}_p$ und $\psi_e\overline{\psi}_e$ stellen die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten für Proton und

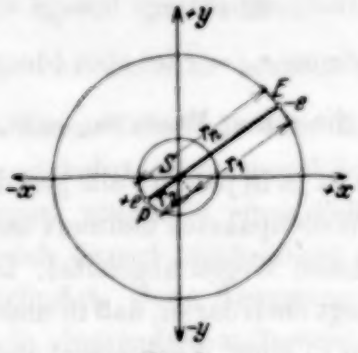


Fig. 1.

Elektron in bezug auf den Schwerpunkt dar. Die Erwartungswerte ϱ_e und ϱ_p für die Ladungsdichten um den Schwerpunkt lauten daher $\varrho_e = -e\,\psi_e\overline{\psi}_e$ und $\varrho_p = +e\,\psi_p\overline{\psi}_p$. Um r_0 zu bestimmen, berechnen wir nun die Energiedichten dieser Raumladungsfelder nach der Maxwellschen Theorie und identifizieren ihre Energieinhalte E_e und E_p mit den Ruhenergien $m_e c^2$ und $m_p c^2$, definieren also die Massen der Elementarpartikel durch ihren Energieinhalt. Für E_e und E_p hat man

$$E_e = \frac{1}{4\pi}\int |\mathfrak{E}_e|^2\,\mathrm{d}\tau \quad \text{und} \quad E_p = \frac{1}{4\pi}\int |\mathfrak{E}_p|^2\,\mathrm{d}\tau \tag{23}$$

zu setzen, wobei die Feldstärken $\mathfrak{E}_e$ und $\mathfrak{E}_e$ aus der Ladungsdichte gemäß

$$|\mathfrak{E}_e| = \frac{1}{r_1^2}\int_0^{r_1} \varrho_e\,\mathrm{d}\tau \quad \text{und} \quad |\mathfrak{E}_p| = \frac{1}{r_2^2}\int_0^{r_2} \varrho_p\,\mathrm{d}\tau \tag{24}$$

zu berechnen sind.

Man erhält so für (23) nach (24) und (21)

$$E_e = \frac{5}{16}\frac{e^2}{r_0}\frac{m_e + m_p}{m_p} \quad \text{bzw.} \quad E_p = \frac{5}{16}\frac{e^2}{r_0}\frac{m_e + m_p}{m_e} \tag{25}$$

und mit $E_e = m_e c^2$ und $E_p = m_p c^2$ erhalten wir für r_0 aus beiden Formeln den gleichen Wert:

$$r_0 = \frac{5}{16}\frac{e^2}{c^2}\left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_p}\right). \tag{26}$$

Die mittlere gegenseitige Entfernung $\bar{r}$ von Elektron und Proton stellt die Ausdehnung des Neutrons dar. Hierfür gilt

$$\bar{r} = \int r \psi \bar{\psi} \mathrm{d}\tau \tag{27}$$

und mit der Eigenfunktion (20) erhalten wir wegen (26)

$$\bar{r} = \frac{15}{32}\frac{e^2}{c^2}\left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_p}\right). \tag{27a}$$

Die Ausdehnung des Neutrons $r_n = \bar{r}$ ist aber identisch mit der elementaren Unschärfe $\frac{h}{(m_e + m_p)c}$, die seiner Masse $m_n = m_e + m_p$ entspricht[1]); denn die elementare Unschärfe ist ja in jedem Falle gerade durch die Dimensionen des kleinsten möglichen Wellenpaketes definiert und wir haben nur dieselbe Größe auf zwei verschiedenen Wegen abgeleitet. Daß sich hierbei trotzdem keine Tautologie ergibt, liegt eben daran, daß in unserem wellenmechanischen System die beiden Massen in einer Wechselwirkung stehen, welche ein ganz bestimmtes Massenverhältnis bedingt. Etwas überspitzt formuliert könnten wir sagen, daß die Existenz des Neutrons gleichbedeutend ist damit, daß der numerische Wert der einen Masse den numerischen Wert der anderen zur Folge hat.

Es besteht also die Gleichung

$$\frac{15}{32}\frac{e^2}{c^2}\left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_p}\right) = \frac{h}{(m_e + m_p)c}.$$

Setzt man zur Abkürzung $\mu = \frac{m_p}{m_e}$, so ergibt sich hieraus für μ die quadratische Gleichung

$$\mu + \frac{1}{\mu} = \frac{32}{15}\frac{hc}{e^2}. \tag{28}$$

[1]) Da wir $m_n = m_e + m_p$ setzen, also von einem Massendefekt des Neutrons gar nicht sprechen, ist es möglich, daß sich vielleicht die folgende Gleichsetzung überhaupt auf den Grenzfall bezieht, wo das Neutron in Proton und Elektron zerfällt.

Die Lösungen dieser reziproken Gleichung sind

$$\boxed{\mu_1 = 1838{,}5 \pm 0{,}6} \quad \text{oder} \quad \mu_2 = \frac{1}{\mu_1} = \frac{1}{1838{,}5 \pm 0{,}6} \tag{29}$$

in vollkommener Übereinstimmung mit dem empirisch bekannten Massenverhältnis $\mu = 1838{,}4 \pm 1$.

Man kann die Tatsache, daß sich zwei so verschiedene Größen, wie die Anzahl der chemischen Elemente im periodischen System und das Massenverhältnis von Elektron und Proton, in ihrem numerischen Wert aus einem und demselben Prinzip, dem der elementaren Unschärfen, ableiten lassen, wohl als starke Stütze für dieses Prinzip ansehen[1]).

III. Das Prinzip der elementaren Unschärfe kann man nach Schrödinger[2]) so formulieren: an einer Masse m können wir eine Zeitmessung oder eine Ortsmessung nur bis auf eine Genauigkeit von der Größenordnung $\frac{h}{mc^2}$ bzw. $\frac{h}{mc}$ ausführen. Anschaulich können wir das so aussprechen, daß für jede Masse die Raum-Zeit-Welt eine Gitterstruktur hat, deren Zellengröße der Masse umgekehrt proportional ist. Es hat keinen Sinn, von einem Ort des Körpers innerhalb einer Zelle zu sprechen, sondern unsere Angaben müssen sich darauf beschränken, die Zelle zu bezeichnen, in der sich der Körper befindet. Jede Bewegung kann man als Übergang von einer Elementarzelle in eine andere auffassen, also eine Art „Quantensprung". Für makroskopische schwere Körper wird nach (1) die Zellengröße unendlich klein und die Bewegung geht in eine stetige über, so daß die atomistische Struktur von Raum und Zeit für sie verschwindet.

Die „Quantensprünge" können nur so erfolgen, daß in jedem Zeitquant $\Delta t = \frac{h}{mc^2}$ der Körper um ein Raumquant $\Delta x = \frac{h}{mc}$ „springt", so daß seine Momentangeschwindigkeit $\frac{\Delta x}{\Delta t} = c$ nach (1) in jedem Augenblick c ist. Daß makroskopische Körper sich im allgemeinen mit geringerer Geschwindigkeit bewegen, beruht darauf, daß die Sprünge nicht immer in der gleichen Richtung erfolgen und die makroskopische Geschwindigkeit sich durch „Ausgleichung" der mikroskopischen, mit Lichtgeschwindigkeit durchlaufenen Zickzackbahn ergibt. Die makroskopische Bahnform er-

[1]) Über eine weitere Anwendung des Prinzips der elementaren Unschärfen, welche die Ableitung einer Beziehung zwischen kosmischen und atomaren Größen gestattet, berichten wir demnächst in dieser Zeitschrift. — [2]) E. Schrödinger, a. a. O.

halten wir gleichfalls aus der mittleren Fortschreitungsrichtung der mikroskopischen „Springbewegung". Zugleich ergibt sich, daß keine makroskopische Geschwindigkeit größer werden kann als die Lichtgeschwindigkeit[1]), also das Grundpostulat der speziellen Relativitätstheorie. Diese Grenzgeschwindigkeit ist erreicht, wenn die makroskopische Geschwindigkeit mit der mikroskopischen, der Momentangeschwindigkeit, übereinstimmt. In diesem Falle erfolgen die Sprünge immer in der Richtung der makroskopischen Bahn.

Man kann diese Aussagen direkt mit der Dirac-Gleichung in Verbindung bringen: aus der Definition von $\dot{x}$ nach (3a) folgt, wegen $\alpha_k^2 = 1$, daß die Meßwerte des Quadrates jeder Geschwindigkeitskomponente immer gleich c^2 sind, daß die Geschwindigkeit selbst also nur der Werte $\pm c$ fähig ist, und zwar unabhängig von dem Vorhandensein eines elektromagnetischen Feldes. Der Erwartungswert der Geschwindigkeit wird zwar im allgemeinen kleiner sein, aber immerhin von der Größenordnung c. Auch der Schwerpunkt der Ladungswolke schreitet daher mit Lichtgeschwindigkeit fort. Dies erscheint paradox, da die makroskopischen Elektronengeschwindigkeiten immer kleiner als c sind. Die Erklärung dafür hat Schrödinger in seiner bekannten Arbeit[2]) gegeben, in der er zeigt, daß man die Schwerpunktsbewegung im kräftefreien Fall auffassen kann als geradlinige Bewegung mit der makroskopischen Geschwindigkeit v, der eine schnelle „Zitterbewegung" überlagert ist, so daß sich für die Momentangeschwindigkeit (= makroskopische Geschwindigkeit plus Geschwindigkeit der Zitterbewegung) wieder in jedem Zeitpunkt der Wert c ergibt. Bemerkenswerterweise haben nun Amplitude und Frequenz der Zitterbewegung gerade die Größenordnung $\frac{h}{mc}$ bzw. $\frac{mc^2}{h}$, stimmen also mit unseren elementaren Unschärfen überein. Eine genauere Diskussion[2]) zeigt, daß die Amplitude für $v \to c$ mit $\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$ gegen Null geht, die Zitterbewegung daher — wiederum in Einklang mit unseren obigen Ausführungen — mit Annäherung an die Lichtgeschwindigkeit verschwindet. Das wird noch verständlicher, wenn wir beachten, daß die Zitterbewegung als Differenz zwischen der mit Lichtgeschwindigkeit erfolgenden Zickzackbewegung und dem makroskopischen Fortschreiten aufgefaßt werden soll; ihre Geschwindigkeit v_s ist also ungefähr die Komponente der Zickzackbewegung senkrecht

[1]) Vgl. L. Schames, a. a. O. — [2]) E. Schrödinger, Berl. Ber. 1930, S. 418.

zur Fortpflanzungsgeschwindigkeit, und wird demnach proportional mit $\sqrt{c^2 - v^2} = c\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$ sein müssen. Der Weg in der Zeit $\frac{h}{mc^2}$, ihre Amplitude ist daher ungefähr $v_z \frac{h}{mc^2} = \frac{h}{mc}\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$ in Übereinstimmung mit Schrödinger.

Aus der Dirac-Gleichung entsteht die gewöhnliche Wellengleichung für das Licht, wenn wir den Grenzübergang $v \to c$ und $m_0 \to 0$ ausführen. Der zweite Grenzübergang, $m_0 \to 0$, ist nach dem Grundpostulat der speziellen Relativitätstheorie, nämlich, daß die Lichtgeschwindigkeit in jedem System gleich c ist, eine Folge des ersten, da eine Transformation eines Lichtquants auf Ruhe unmöglich ist, dem Lichtquant also eine Ruhmasse nicht zugeordnet werden kann. Eine relativistische Masse kann man ihm aber nach dem Energiesatz $h\nu = mc^2$ zuschreiben. Setzt man diese Masse in die Unschärferelationen (1) ein, so erhält man

$$\Delta x = \lambda \quad \text{und} \quad \Delta t = \frac{1}{\nu}, \tag{30}$$

zwei Beziehungen, die sich bekanntlich direkt aus der Wellengleichung ergeben und wegen $\Delta x/\Delta t = c$ folgt hieraus die Grundgleichung der Wellentheorie

$$\lambda \cdot \nu = c. \tag{30a}$$

Für materielle Körper ist die Unschärfe nicht gleich der entsprechenden de Broglie-Wellenlänge, sondern wegen $\Delta x = \frac{h}{mc} = \frac{h}{mv}\frac{v}{c} = \lambda \frac{v}{c}$ stets kleiner. Nur im Grenzfall $v \to c$ geht sie wieder in die für das Licht gültige Gleichung (30) über.

Im Sinne unserer früheren Ausführungen können wir Gleichung (30) so deuten, daß die Zellengröße der Raum-Zeit-Welt für Lichtquanten durch Wellenlänge und reziproke Frequenz, also die räumlichen und zeitlichen Periodizitätsgrößen, festgelegt ist und die Bewegung von Lichtquanten so vor sich geht, daß sie immer nur um eine „Wellenlänge λ springen". Wenn wir zu unendlich kleiner Wellenlänge $\lambda \to 0$ übergehen, erfolgt daher die Bewegung stetig und es hat einen Sinn, von der *Bahn* der Lichtquanten, den „Lichtstrahlen", zu sprechen; wir befinden uns im Gültigkeitsbereich der geometrischen Optik. Da der Unterschied zwischen makroskopischer und mikroskopischer Geschwindigkeit hier wegfällt, verschwindet die Zitterbewegung. Der Hauptunterschied zwischen Licht und

Materie scheint demnach der zu sein, daß die Materie infolge der Zickzackbewegung fähig ist, eine kleinere makroskopische Geschwindigkeit als c zu haben.

Eine künftige Wellenmechanik, die Licht und Materie in gleicher Weise umfassen soll, müßte mit ihrer Wellenfunktion sowohl die Bewegung der materiellen Partikel wie die der Lichtquanten in einheitlicher Weise beschreiben können. Eine solche Wellengleichung dürfte die Masse nicht explizit enthalten, sondern diese müßte als abgeleitete Größe erscheinen infolge eines zusätzlichen Freiheitsgrades, der das Verhalten materieller Körper kennzeichnet und der Übergang zum Licht würde dadurch charakterisiert sein, daß dieser Freiheitsgrad für das Licht verloren geht. Die „Zerstrahlung" von Materie in Licht wäre demnach als eine „Entartung der Materie" aufzufassen, bei der ein „Freiheitsgrad einfriert". Die Schrödingerschen Überlegungen zur Zitterbewegung kann man als ersten Hinweis darauf ansehen. Die endgültige Antwort auf alle diese Fragen wird man aber erst dann erwarten können, bis das Kernproblem jeder weiteren Entwicklung gelöst sein wird, das einer konsequenten Relativierung der Quantenmechanik und einer konsequenten Quantisierung der Relativitätstheorie.

Prag, im Dezember 1933.

Berichtigung

zu der Arbeit: Elektronenmikroskopische Beobachtungen über die Wanderung der Emissionssubstanz auf Oxydkathoden[1]).

Die Teilfiguren a und b in der Fig. 8, S. 705 müssen um 180° gedreht betrachtet werden.

---

[1]) E.-F. Richter, ZS. f. Phys. **86**, 697, 1933.

Kristallstruktur und elektrische Eigenschaften. IV.
Die Leitfähigkeitsflächen des Wismutkristalls (1. Teil).

Von **O. Stierstadt** in Hannover.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 7. Dezember 1933.)

Nach Besprechung der rein modellmäßigen Vorstellungen über das Leitfähigkeitsverhalten von Metallkristallen im Magnetfeld werden — einer Anregung Herrn Prof. v. Laues folgend — auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen an verschiedenen Serien von Bi-Einkristallen die Leitfähigkeits- bzw. Widerstandsflächen des Bi-Kristalls im Magnetfeld dargestellt (1. Teil: Longitudinalfelder). Der Charakter dieser Flächen — ein Abbild der Gittersymmetrien — ist nicht nur ein völlig anderer als derjenige der Widerstandsfläche im magnetfeldfreien Raum (Rotationsellipsoid), sondern er ändert sich auch mit der Feldstärke in komplizierter Weise.

1. Einleitung und Problemstellung.

Alle Metalle, welche nicht regulär kristallisieren, gehören dem hexagonalen, tetragonalen oder trigonalen System an; ihre elektrischen Eigenschaften besitzen daher axiale Symmetrie, d. h. ihr spezifischer Widerstand ist in allen Richtungen senkrecht zur Hauptachse gleich. Parallel dazu wird er jedoch im allgemeinen einen anderen Wert haben. Sind $\varrho_{\parallel}$ und $\varrho_{\perp}$ die spezifischen Widerstände parallel und senkrecht zur Hauptachse, so berechnet sich der spezifische Widerstand für irgendeine Richtung, die mit der Achse den Winkel φ einschließt, aus der Formel[1]):

$$\varrho_{\varphi} = \varrho_{\parallel} \cos^2 \varphi + \varrho_{\perp} \sin^2 \varphi. \tag{1}$$

Das ist die Gleichung einer Ellipse, und zwar der Widerstandsellipse in irgendeiner Ebene, welche die Hauptachse enthält.

Wegen der axialen Symmetrie ist demnach die vollständige Widerstandsfläche des Kristalls ein Rotationsellipsoid:

$$\varrho_{\varphi,\,\vartheta} = \varrho_{\parallel} \cos^2 \varphi \sin^2 \vartheta + \varrho_{\perp} \sin^2 \varphi \sin^2 \vartheta + \varrho_{\perp} \cos^2 \vartheta, \tag{2}$$

mit der Drehachse parallel zur Hauptachse des Kristalls.

Wir werden nun im folgenden zeigen, daß diese Bestimmung der Widerstands- bzw. Leitfähigkeitsfläche einen Spezialfall darstellt, der nur dann gültig ist, wenn der Strömungsvektor U und der die Strömung erhaltende elektrische Kraftvektor V in einem im übrigen vektor*freien* Raume wirksam sind, daß hingegen in einem zusätzlichen, konstanten Magnetfeld die Leitfähigkeitsflächen des Kristalls im allgemeinen eine unendlich vielfache Mannigfaltigkeit in sich geschlossener Flächen bilden.

---

[1]) Vgl. W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik. Leipzig 1928.

Dazu nehmen wir an, daß die elektrische Strömung im Kristall unter Anwesenheit eines Magnetfeldes vor sich geht. Dann wissen wir[1] [2]), daß sowohl für den Longitudinalfall (Strom parallel zum Magnetfeld) wie für den Transversalfall (Strom senkrecht zum Feld), die durch das Magnetfeld bewirkte Leitfähigkeitsänderung von der Orientierung des untersuchten Metallkristalls relativ zu Strom und Feld abhängt.

Diese Abhängigkeit ist bereits von W. Voigt (l. c.) rein formal postuliert worden, und sie steckt auch modellmäßig in den Überlegungen, welche L. Brillouin, L. Nordheim, R. Peierls u. a. über die Natur der Elektronenbewegung in Kristallen angestellt haben[3]). Dieselben kommen nämlich zu dem merkwürdigen Ergebnis, daß für die Elektronen im Kristallgitter nicht Bewegungen mit beliebiger Energie auftreten können, sondern daß nur gewisse Energieintervalle erlaubt sind, deren Verteilung nach den verschiedenen Richtungen im Gitter eine verschiedene ist. Man gelangt so zunächst zu dem Bilde, daß die Energie- bzw. Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen in bestimmter Weise der Gitterstruktur des Kristalls zugeordnet wird. In der einfachen elektrischen Leitfähigkeit σ kommt nun eigentümlicherweise diese Ungleichwertigkeit der verschiedenen Kristallrichtungen *im allgemeinen* nicht zum Ausdruck, sondern nur die der Fälle $\sigma_{\parallel}$ und $\sigma_{\perp}$, parallel und senkrecht zur Hauptachse des Kristalls, während senkrecht zur Hauptachse für alle verschiedenen Azimute der gleiche σ-Wert gilt. Bei Anwesenheit eines Magnetfeldes hingegen liegt die Sache anders:

Die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit durch das Magnetfeld wollen wir uns charakterisiert denken durch die *Krümmung*, welche das Feld an den Elektronenbahnen hervorruft. Dieses einfache Bild ist gewiß für die quantitative Beschreibung der Beobachtungen noch zu roh, aber es zeigt qualitativ in unserem Falle besonders deutlich, worauf es ankommt. Es hängt nämlich die Krümmung einer Elektronenbahn in einem konstanten und homogenen Magnetfeld lediglich ab von der Geschwindigkeit des Elektrons. Bei einer verschiedenen Geschwindigkeitsverteilung wird demnach auch die Krümmung der Elektronenbahnen mit der Richtung im Kristall variieren. Also muß auch die Leitfähigkeitsänderung im Magnetfeld eine Funktion der Kristallrichtung werden, während es die Leitfähigkeit ohne Magnetfeld nicht zu sein braucht. So ist z. B. in einem hexagonalen Kristall

[1]) L. Schubnikow u. W. J. de Haas, Comm. Leiden Nr. 207, 1930. — [2]) O. Stierstadt, I. Teil: ZS. f. Phys. **80**, 636, 1933; II. Teil: ebenda **85**, 310, 1933; III. Teil: ebenda **85**, 697, 1933. — [3]) Vgl. z. B. den zusammenfassenden Bericht von C. Nordheim, Metallwirtschaft **11**, 121, 135, 1932.

die elektrische Leitfähigkeit σ in einer jeden Ebene senkrecht zur Hauptachse *ohne* äußeres Feld kreissymmetrisch, zeigt hingegen *mit* Feld eine sechszählige Symmetrie entsprechend der Sechszähligkeit der Hauptachse. In den anderen Kristallrichtungen liegen die Verhältnisse analog.

Diese zunächst modellmäßigen Vorstellungen stehen mit dem tatsächlich vorliegenden Beobachtungsmaterial vollkommen in Einklang.

Es sollen nun im folgenden für den Wismutkristall, den einzigen Metallkristall, für den zur Zeit die experimentellen Daten nach allen Kristallrichtungen hin ziemlich vollständig vorliegen (l. c.), diese Leitfähigkeitsflächen bestimmt und ihre Beziehungen zur Kristallstruktur besprochen werden.

Wir müssen dazu, um einige Übersicht in die große Mannigfaltigkeit aller möglichen Flächen zu bringen, zunächst eine Einteilung bezüglich des Winkels zwischen Strom J und Magnetfeld H vornehmen. Und zwar wollen wir hier den einen Extremfall, den der Parallelität zwischen Strom und Feld, als Longitudinalfall getrennt behandeln von dem Transversalfall, in dem Strom und Feld senkrecht aufeinander stehen. Wegen seiner größeren Einfachheit behandeln wir zunächst den ersten Flächentypus.

II. Die Leitfähigkeitsflächen des Wismutkristalls bei longitudinalem Magnetfeld.

In Fig. 1 ist der Elementarkörper des Bi-Gitters dargestellt. Das Wismut kristallisiert sehr angenähert kubisch flächenzentriert. (Abweichung von der kubischen Symmetrie nur etwa $1^1/_2{}^0$.) Die kristallographische Beschreibung geschieht zweckmäßig im trigonalen System, das sich anschaulich leicht erkennen läßt, wenn man den Würfel, wie gezeichnet, auf eine seiner Ecken stellt.

Die pseudo-kubische Struktur ist durch den gestrichelten Würfel in der Figur angedeutet (ab oder SS'). Die Kantenrichtungen dieses Würfels fallen mit den *kristallographischen Achsen* zusammen. Dieser flächenzentrierte Elementarwürfel ist aber nicht zugleich der kleinste Raum der Nichtidentität des Gitters, d. h. nicht einfach primitiv, denn er enthält noch eine Basis aus vier Atomen. Nur beim einfachen Raumgitter wäre das Elementarparallelepiped zugleich ein einfach primitiver Gitterraum. In unserem Fall beim Bi ist der Elementarwürfel *vierfach* primitiv. Ein *einfach* primitiver Gitterkörper und damit der kleinste Raum der Nichtidentität dagegen ist das in Fig. 1 eingezeichnete *Rhomboeder* SS', eine Elementarzelle mit einfacher Basis. Wenn man dieses, wie es in der Gitterphysik oft geschieht, zur Beschreibung der Struktur verwendet und als *Elementarkörper*

bezeichnet, so kommt zwar die annähernd kubische Symmetrie des Bi-Gitters nicht mehr unmittelbar zum Ausdruck. Es sprechen aber eine Reihe von physikalischen Erscheinungen (Spaltbarkeit, Leitfähigkeit u. a.) dafür, das *Rhomboeder als Elementarkörper* zugrunde zu legen. Wir wollen uns im folgenden dieser Auffassung anschließen.

Der Übersichtlichkeit halber ist der rhomboedrische Elementarkörper in Fig. 2 noch einmal besonders herausgezeichnet. Man stellt ihn sich am besten folgendermaßen vor: Hauptachse, (111)-Richtung, ist SS'. Senkrecht

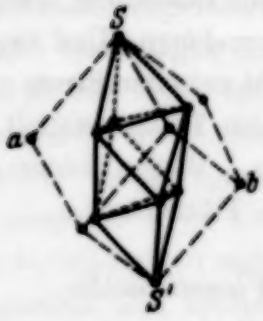


Fig. 1.
Elementarparallelepiped des Bi-Gitters.

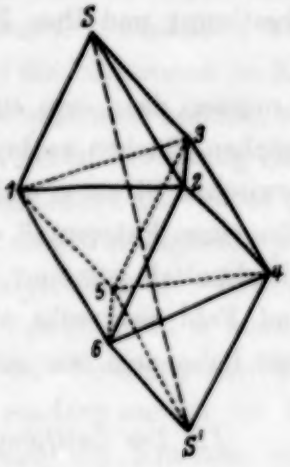


Fig. 2. Primitives Pseudo-Rhomboeder, Elementarzelle des Bi-Gitters.

zur (111)-Achse stehen die Hauptspaltebenen, (111)-Ebenen (z. B. 123 oder 456). Über der Ebene 123 erhebt sich eine dreiseitige Pyramide mit der Spitze S, analog über 456 eine andere mit der Spitze S'. Beide Pyramiden sind verbunden durch den oktaederähnlichen Körper 2 bis 5. Wegen der annähernd kubischen Symmetrie des Bi-Gitters spricht man hier von einem Pseudooktaeder und entsprechend bei den Pyramiden von Pseudotetraedern[1]). Daher bezeichnet man auch gelegentlich die Ebenen vom Typus $(11\bar{1})\ldots$, $(1\bar{1}1)\ldots$, welche die Elementarzelle nach außen hin begrenzen, als Pseudooktaeder- oder Pseudotetraederflächen. Sie sind die Nebenspaltflächen des Systems, nach denen die Spaltbarkeit noch recht gut ist. Man kann also aus einem Bi-Einkristallblock einen Körper von der äußeren Form der Elementarzelle herausspalten.

Die Bi-Einkristalle wurden gezüchtet[2]) in Form dünner Stäbchen, 6 bis 10 cm lang und 2 bis 3 mm dick. Strom- und Magnetfeldrichtung liegen

---

[1]) Im kubischen Falle wären es reguläre Tetraeder und Oktaeder. —
[2]) Vgl. E. Donat u. O. Stierstadt, Ann. d. Phys. 17, 897, 1933.

also für den Longitudinalfall parallel zur Längsachse des Kristallstäbchens. Durch geeignete Impfung konnte jede gewünschte Orientierung der Kristallachsen relativ zur Stabachse hergestellt werden, also: 1. jede Stellung der Hauptachse und 2. jede Stellung der Elementarzelle bei einer Drehung um die Hauptachse. Wegen der dabei auftretenden sechs ausgezeichneten Typen von Kristallen ($P_1^{\perp}$, $P_1^{\parallel}$, $P_2^{\perp}$, $P_2^{\parallel}$, Hauptachse senkrecht zur Stabachse und $P_3^{\perp}$, $P_3^{\parallel}$, Hauptachse parallel zur Stabachse) sei auf die oben zitierte Arbeit des Verfassers verwiesen[1]). Die oberen Indizes, $\perp$ und $\parallel$, charakterisieren die beiden Grenzstellungen des Elementarkörpers bei einer Drehung um die Hauptachse, die unteren Indizes, 1 bis 3, charakterisieren die Lage der Hauptachse selbst im Kristallstab.

Über die experimentelle Anordnung ist hier nicht viel zu sagen. Es werden lediglich die elektrischen Widerstände von Bi-Einkristallstäben im Magnetfeld gemessen. Dabei wollen wir für alle Untersuchungen im folgenden eine Feldstärke von $H = 3000$ AW/cm zugrunde legen. Diese Feldstärke ist deshalb geeignet, weil sie einerseits hoch genug ist, um charakteristische, durch die Kristallstruktur bedingte Einflüsse des Magnetfeldes auf die elektrische Leitfähigkeit klar hervortreten zu lassen; andererseits ist sie noch nicht so hoch, daß die komplizierteren Erscheinungen in starken Feldern die Übersichtlichkeit des Bildes schon stören. Mit wachsendem Magnetfeld (oder auch fallender Temperatur) ändert sich nämlich nicht nur die Größe der Leitfähigkeitsfläche des Kristalls, sondern es wird auch der geometrische Charakter der Fläche ein völlig anderer[2]). Wir werden an geeigneter Stelle dieses Verhalten an Hand der Leitfähigkeitskurven des Kristalls besprechen.

Für die Untersuchung im longitudinalen Feld ist noch folgendes zu beachten: Alle Drehungen des Kristallgitters um die *gemeinsame* Strom- und Feldrichtung als Achse können nur immer wieder die gleichen Leitfähigkeitswerte ergeben, da bei einer solchen Drehung alle drei Winkelpaare zwischen Strom, Feld und Kristallachsen unverändert bleiben. Dieser Sonderfall tritt nur im Longitudinalfeld auf, gilt dagegen für alle anderen Feldrichtungen *nicht*. Praktisch bedeutet das für die Auswahl unserer Einkristallstäbe, daß die P_1-Kristalle den P_2-Kristallen im Longitudinalfall äquivalent sind, da beide mit der Hauptachse senkrecht zur Stabachse liegen. Wir müssen also, um die vollständige Leitfähigkeitsfläche zu bestimmen:

---

[1]) O. Stierstadt, ZS. f. Phys. **80**, 636, 1933. — [2]) Vgl. L. Schubnikow u. W. J. de Haas, Comm. Leiden, Nr. 207, 1930 und O. Stierstadt, Habilitationsschrift, ZS. f. Phys. **85**, 310, 1933.

1. den P_1-Kristall für verschiedene Azimute der Elementarzelle untersuchen, d. h. die Übergangsserie $P_1^{\perp} - P_1^{\parallel}$, und

2. die Übergangsserie $P_1 - P_3$ (oder $P_2 - P_3$).

Im P_3-Fall selbst würden verschiedene Azimute der Elementarzelle wieder lediglich eine Drehung um die gemeinsame Strom-Feldrichtung bedeuten, müßten also gleiche Leitfähigkeitswerte ergeben, wie der Versuch in der Tat zeigt (l. c., Fig. 17).

Die Übergangsserien $P_1^{\perp} - P_3$ und $P_1^{\parallel} - P_3$ führen demnach, obwohl sie bei verschiedenen Leitfähigkeitswerten ($P_1^{\perp}$ und $P_1^{\parallel}$) beginnen, beide zu dem gleichen Endwert (P_3). Wir können also hier im Longitudinalfall die Unterscheidung zwischen $P_3^{\perp}$- und $P_3^{\parallel}$-Kristallen beiseite lassen.

Wir beginnen mit Punkt 1 und untersuchen die Leitfähigkeit eines P_1- (oder P_2-) Kristalls im Magnetfeld für verschiedene Azimute der Elementarzelle. Dazu denken wir uns in Fig. 2 eine Ebene senkrecht zur Hauptachse gelegt und messen in dieser Ebene längs verschiedener Durchmesser. In dem Polardiagramm Fig. 3 ist diese Ebene durch die Zeichenebene dargestellt. Die Kurve I der Figur zeigt, wie die Leitfähigkeit in Kristallen bei verschiedenen Azimuten q der Elementarzelle im Felde $H = 3000$ AW/cm variiert. Als Radiusvektor ist der unter dem Einfluß des Magnetfeldes sich einstellende Widerstandswert aufgetragen, wenn der Widerstand ohne Feld gerade 1 Ohm beträgt. Während der Widerstand ohne Feld kreissymmetrisch ist (Kurve II), zeigt der Widerstand mit Feld eine deutliche Abhängigkeit von der Kristallstruktur, und zwar direkt die sechsfache Symmetrie, welche das Gitter selbst relativ zur Hauptachse besitzt. Es wird schon hieran klar erkennbar, daß die Leitfähigkeitsflächen des Kristalls mit und ohne Magnetfeld einen grundsätzlich verschiedenen Charakter haben werden, indem nämlich die Flächen *mit* Magnetfeld die ganze Symmetrie des Kristallgitters widerspiegeln.

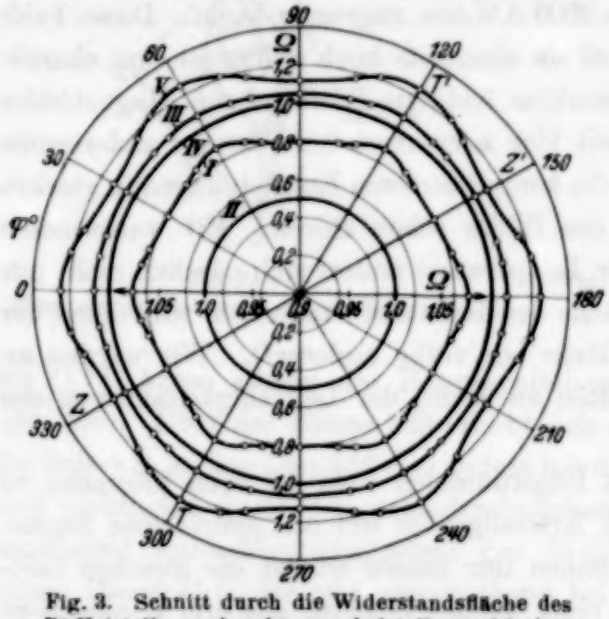


Fig. 3. Schnitt durch die Widerstandsfläche des Bi-Kristalls senkrecht zur kristallographischen Hauptachse.

Im Hinblick auf unser Ziel, die Konstruktion der Leitfähigkeitsflächen des Kristalls, haben wir mit der Kurve I der Fig. 3 bereits den Querschnitt dieser Fläche senkrecht zur kristallographischen Hauptachse vor uns. Um die tatsächliche Abweichung der Kurve I von der Kreissymmetrie (Kurve II) erkennen zu können, muß man allerdings berücksichtigen, daß der Koordinatenanfangspunkt nicht der Nullpunkt der Widerstandsachse ist. Tatsächlich müßte bei dem gezeichneten Abstand der Kurven I und II der Durchmesser des Kreises II einen Meter groß sein. Die Kurven III und IV geben in verkleinertem Maßstab (vertikale Beschriftung der Widerstandsachse) diese Verhältnisse maßstabsgerecht wieder. Man sieht an Kurve III, daß die tatsächliche Schwankung der Widerstandskurve *mit* Feld gegenüber der Kreissymmetrie *ohne* Feld (Kurve IV) klein ist (die Schwankung beträgt nur etwa 2%).

Die Fig. 3 vermittelt uns also folgendes: Es besteht beim Bi-Kristall eine Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit nicht nur parallel und senkrecht zur Hauptachse, d. h. in jeder Ebene *durch* die Hauptachse, sondern bei Anwesenheit eines Magnetfeldes liegt eine Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit auch in bezug auf die kristallographischen Nebenachsen vor, d. h. in jeder Ebene *senkrecht* zur Hauptachse. Außerdem sind die Anisotropien feldabhängig[1]). Eine eingehende Besprechung dieser für die Kristallleitfähigkeit interessanten und wichtigen Erscheinungen wird in Kürze an dieser Stelle erfolgen. Hier ist uns lediglich die Feststellung wichtig, daß die Kurven der Fig. 3 Querschnitte senkrecht zur Hauptachse durch die gesuchte Leitfähigkeitsfläche darstellen[2]).

Wir gehen jetzt zum zweiten Punkt bei der Bestimmung der Leitfähigkeitsflächen des Kristalls im Longitudinalfeld über, nämlich zur Untersuchung einer Übergangsreihe $P_1 - P_3$ (s. oben), d. h. zur Bestimmung eines Querschnitts der gesuchten Leitfähigkeitsfläche durch die Hauptachse. Dazu zeichnen wir in Fig. 3 einen Durchmesser ZZ'. Jeder solcher Durchmesser geht durch die im Nullpunkt vertikal zu denkende kristallographische Hauptachse. In der durch Hauptachse und Durchmesser bestimmten Ebene, senkrecht zur Zeichenebene der Fig. 3, liegt dann der jetzt gesuchte Querschnitt der Leitfähigkeitsfläche. Man erkennt danach auch aus Fig. 3 leicht, daß zu verschiedenen Lagen des Durchmessers

[1]) Wenn die Anisotropie eines Kristalls *mit* Feld einen anderen Wert hat als *ohne* Feld, so ist es selbstverständlich, daß sie auch im Felde noch variieren muß. — [2]) Untersuchungen von W. J. de Haas und Mitarbeitern haben gezeigt, daß bei Anwendung höherer Feldstärken (oder extrem tiefer Temperaturen) die Kurven sehr kompliziert aussehen, indem die Maxima in eine Reihe von Teilmaximis aufgespalten sind.

(z. B. ZZ', TT' u. a.) auch verschiedene Querschnittsformen der Leitfähigkeitsfläche gehören. Zu einer vollständigen Bestimmung der Leitfähigkeitsfläche würde demnach nicht einfach *eine* Übergangsserie $P_1 - P_3$ genügen, mit irgendeinem P_1-Kristall als Ausgangspunkt, sondern es müßten die zwischen den Durchmessern TT' und ZZ' liegenden P_1-Typen mit ihren verschiedenen Azimuten der Elementarzelle, d. h. die Reihe vom $P_1^{\perp}$ zum $P_1^{\parallel}$, als *Ausgangs*typen gewählt werden mit dem gemeinsamen *End*typus P_3. In dieser Doppelserie von Kristallorientierungen liegen nun leider noch nicht für alle Typen Meßdaten vor. Lediglich der dem Durchmesser ZZ', also dem Minimum der Kurven in Fig. 3 entsprechende P_1-Typus, d. i. der $P_1^{\parallel}$-Kristall, ist in einer Übergangsserie bis zum P_3 hin vollständig untersucht; für den $P_1^{\perp}$ hingegen und alle Zwischentypen liegen lediglich die Extremwerte der Kurven vor. Wir diskutieren daher zuerst die $P_1^{\parallel} - P_3$-Serie.

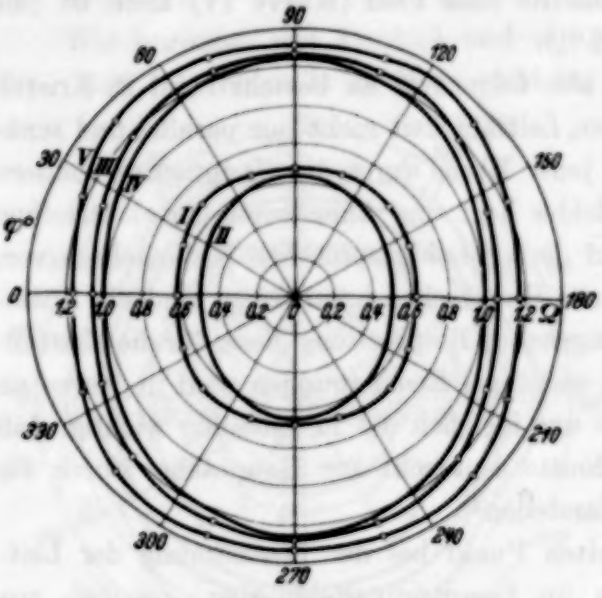


Fig. 4.
Schnitt durch die Widerstandsfläche des Bi-Kristalls längs der kristallographischen Hauptachse.

In Fig. 4 stellt Kurve I die Widerstandswerte in einer Ebene durch die $P_1^{\parallel} - P_3$-Richtung dar, wenn das parallel zum Strom gerichtete Magnetfeld die Stärke $H = 3000$ AW/cm hat. Um den Feldeinfluß klar zu erkennen, ist in Kurve II die entsprechende Widerstandskurve *ohne* Feld gezeichnet. Es ist eine Ellipse [vgl. Formel (1), S. 1]. Die Anisotropie der Leitfähigkeit beträgt beim Bi-Kristall 1,27[1]). Setzen wir wieder wie früher den Widerstand senkrecht zur Hauptachse (Horizontalrichtung im Polardiagramm) gleich 1 Ohm, so haben wir parallel zur Hauptachse 1,27 Ohm (Vertikalrichtung im Polardiagramm). Um nun zur Kurve I gelangen zu können, haben wir nicht etwa lediglich die gemessenen Werte der Widerstandsänderung für alle Richtungen φ aufzutragen. Sondern wir müssen, da der Widerstand ohne Feld ja schon mit φ variiert, den zu jeder Richtung gehörigen Radius-

[1]) Vgl. Landolt-Börnstein und die letzte Bestimmung von E. Donat u. O. Stierstadt, Ann. d. Phys. **17**, 897, 1933.

vektor (Widerstand) um die für diese Richtung gemessene *prozentuale* Widerstandsänderung erhöhen. Das ergibt Kurve I. Man sieht deutlich, daß das Magnetfeld hier zu einer Abweichung von der ursprünglichen Ellipsenform führt, indem die prozentuale Widerstandsänderung in beiden Achsenrichtungen beträchtlich verschieden ist. Das bedeutet aber wieder, wie wir schon bei der vorigen Serie sahen, eine Änderung der elektrischen Anisotropie des Bi-Kristalls durch das Magnetfeld.

Die Kurven I und II der Fig. 4 sind ebenso wie die entsprechenden der Fig. 3 nicht maßstabsgerecht gezeichnet, sondern sollen lediglich den Sinn der durch das Magnetfeld hervorgerufenen Abweichungen deutlich werden lassen. Maßstäblich (horizontale Beschriftung der Achse) gibt Kurve IV die Widerstände *ohne* Feld, Kurve III die entsprechenden *mit* Feld wieder. Die Abweichungen, welche das Feld von der ursprünglichen Ellipsenform hervorruft, sind danach nur gering (die Widerstandsschwankung beträgt etwa 5%), und zwar ist die Widerstandserhöhung senkrecht zur Hauptachse größer als parallel zur Hauptachse. Das bedeutet aber, daß die Anisotropie des Kristalls mit Feld kleiner ist als ohne Feld. Außerdem ist sie feldabhängig, und zwar in dem Sinne, daß sie mit wachsendem Felde weiter abnimmt. Das zeigt Kurve V, welche die Widerstandskurve für das Feld $H = 6000$ AW/cm darstellt. Auch die Widerstandsschwankung ist mit dem Felde gewachsen und beträgt bei Kurve V etwa 10%.

Das auffälligste Merkmal ist aber, daß in starken Magnetfeldern der größte Widerstandswert nicht mehr parallel zur Hauptachse zu liegen braucht. In Kurve V liegt er etwa unter 25^0 gegen die Hauptachse geneigt, bei $\varphi = 65^0$. Ein entsprechendes Maximum liegt auf der anderen Seite der Hauptachse, bei $\varphi = 115^0$. Diese Aufspaltung des ursprünglichen Hauptmaximum bei $\varphi = 90^0$ in zwei Nebenmaxima wird in dem rechtwinkligen Diagramm, Fig. 5, wesentlich deutlicher als in Polarkoordinaten. In Fig. 5 ist als Ordinate der Widerstand des Kristalls, als Abszisse die jeweilige Richtung (φ) im Gitter, längs welcher der Widerstand gemessen wird, aufgetragen, und zwar stellt $\varphi = 0^0$ (180^0) die $P_1^{\parallel}$-Richtung, $\varphi = 90^0$ die P_3-Richtung dar. Parameter der Kurvenschar ist die Feldstärke H. Im feldfreien Fall gilt die vollkommen symmetrische Kurve $H = 0$ ($\cos^2$-Funktion). Mit wachsendem Felde H wird das Maximum der Kurven breiter und breiter und ist schließlich aufgespalten in zwei Nebenmaxima. Die Zuordnung dieser Nebenmaxima zu bestimmten Kristallflächen des Gitters — Parallelität einer $(11\bar{1})$-Ebene und einer $(1\bar{1}1)$-Ebene zu Strom und Feld — ist bereits an anderer Stelle erfolgt[1]).

[1]) O. Stierstadt, ZS. f. Phys. **85**, 310, 1933.

Mit den Kurven der Fig. 4 haben wir einen zweiten Querschnitt durch die gesuchte Leitfähigkeitsfläche des Kristalls gewonnen. Während der erste Querschnitt, senkrecht zur Hauptachse (Fig. 3) ergab, daß die Leitfähigkeitsfläche sechsfach parallel zur Hauptachse des Kristalls gewellt sein muß, zeigt Fig. 4, daß ein Schnitt in einer Hauptachsenebene eine ovalförmige Kurve darstellt. Dieser Schnitt ist aber, wie oben bereits erwähnt wurde, durch die $P_1^{\parallel} - P_3$-Richtung, d. h. durch ein *Tal* der sechsfach wellenförmigen Fläche gelegt. Wie der Schnitt durch die $P_1^{\perp} - P_3$-Richtung, also längs eines Wellen*berges* aussehen würde, ist hiermit noch nicht bekannt. Wegen des verhältnismäßig geringen Unterschiedes zwischen Widerstand von Wellenberg und Wellental — bei den hier betrachteten Feldstärken etwa 5 bis 10% — könnte man nun denken, daß ein Querschnitt längs eines Wellenberges dem durch ein Wellental ähnlich sei.

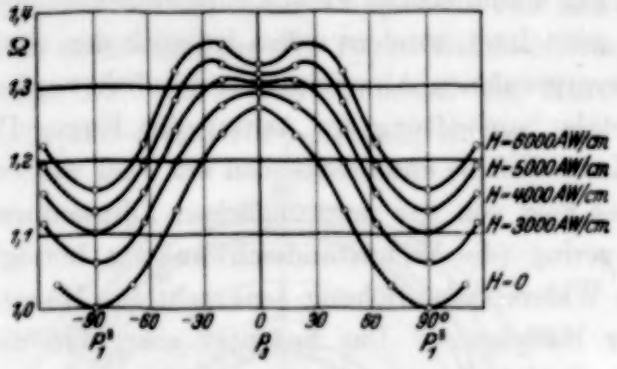


Fig. 5 [1]). Widerstände der $P_1^{\parallel}$-P_3-Serie von Bi-Kristallen im Magnetfeld (Parameter: Feldstärke H).

Diese Vermutung ist indessen im allgemeinen irrig. Zwar liegen für die Querschnittsfläche längs des Wellenbergers noch keine *vollständigen* Meßdaten vor. Man kann aber aus den vorliegenden Daten bereits erkennen, daß der $P_1^{\perp} - P_3$-Schnitt dem $P_1^{\parallel} - P_3$-Schnitt nicht mehr ähnlich sein wird. Es läßt sich weiterhin zeigen, daß aus Gründen der Gittersymmetrie des Kristalls die $P_1^{\perp} - P_3$-Kurve tatsächlich einen anderen Charakter haben muß. Auch die Form dieser Querschnittskurve läßt sich so auf Grund der vorliegenden Meßdaten feststellen.

Wir benutzen dazu die Kurve der Fig. 6. Sie ist einer früheren Arbeit des Verfassers entnommen[2]). Die Kurve stellt die relative Widerstandsänderung eines $P_2^{\perp}$-Kristalls für verschiedene Winkel (φ) zwischen Strom und Feld dar[3]). Die Anordnung war damals so getroffen, daß bei $\varphi = 0^0$ Feld und Strom parallel lagen. Der Kristallstab wurde dann gedreht um

---

[1]) Leider liegen *in* den Nebenmaximis zur Zeit noch keine Meßpunkte vor; die Kurven sind ihrem wahrscheinlichen Verlauf nach und in Anlehnung an den analogen Transversaleffekt gezeichnet. — [2]) O. Stierstadt, ZS. f. Phys. **80**, 636, 1933. — [3]) Es sei hier daran erinnert, daß für die longitudinale Leitfähigkeitsfläche P_1- und P_2-Kristalle äquivalent sind.

eine Achse, welche senkrecht zur Strom- und Feldrichtung lag. Dadurch änderte das Feld nicht nur seine Winkel gegen die Kristallachsen, sondern auch gegen die Stromrichtung. Beide Winkeländerungen ergeben Widerstandsänderungen, die sich hier also überlagern. Der Einfluß des Winkels: Feld-Strom allein liegt symmetrisch zur 0°- bzw. 90°-Vertikalen der φ-Achse. Die tatsächliche Kurve (Fig. 6) hingegen liegt dazu nicht symmetrisch; sie ist vielmehr in ihren Extremwerten um annähernd 20° von der Normallage verschoben. Wir konnten nun zeigen, daß diese Verschiebung dadurch bedingt ist, daß gewisse Nebenspaltebenen $(11\bar{1})$ bei der Rotation ein Symmetrieverhalten relativ zur Feldrichtung zeigen, welches gerade um diesen Betrag (exakt: 18°25′) gegen die φ-Achse verschoben ist. Bei Senkrechtstellung einer solchen $(11\bar{1})$-Ebene haben wir das Maximum, bei Parallelstellung das Minimum der Widerstandsänderung. Eliminieren wir jetzt den auf der variablen Stromrichtung beruhenden Einfluß des Feldes — der zwischen $\varphi = 0°$, seinem Minimum, und $\varphi = 90°$, seinem Maximum, nach einem $\cos^2$-Gesetz variiert — so bleibt die Unsymmetrie der Kurve im Prinzip bestehen. Denn die Maxima und Minima der Widerstandsänderung werden stets dadurch bedingt, daß das Feld die Leitungselektronen zum Durchlaufen von Teilkreisbahnen zwingt, deren *Ebenen* parallel oder senkrecht zu bestimmten Gitterebenen des Kristalls liegen. Wir haben also zu erwarten, daß in der Übergangsserie $P_1^{\perp} - P_3$ die Maximalwerte der Widerstandsänderung[1]) um annähernd 20° gegen die P_1-Richtung des Kristalls verschoben sein werden, und zwar an denjenigen Stellen liegen, an denen Strom und Feld senkrecht zu einer $(11\bar{1})$-Ebene stehen. Das tritt für jeden $P_1^{\perp} - P_3$-Querschnitt bei zwei φ-Werten auf, z. B. bei 20 und 200° oder bei 160 und 340°. Wenn der $P_1^{\perp} - P_3$-Querschnitt längs *eines* Wellenberges seine Maxima bei $\varphi = 20$ und 200° zeigt, so haben die Querschnitte längs der beiden benachbarten Wellenberge ihre entsprechenden Maxima bei $\varphi = 160$ bzw. 340° und umgekehrt.

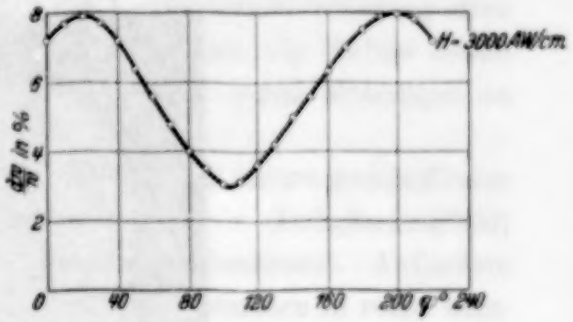


Fig. 6. Relative Widerstandsänderung eines $P_2^{\perp}$-Bi-Einkristalls im Magnetfeld für variablen Winkel (φ): Strom-Feld.

Während also die Wellentäler glatt von Pol zu Pol der Leitfähigkeitsfläche verlaufen, hat jeder der sechs Wellenberge in seinem Verlauf noch an einer Stelle ein besonderes Maximum.

[1]) Nicht die Maximalwerte des Widerstandes selbst!

Aber auch die Minima der Wellenberge liegen bei der $P_1^{\perp} - P_3$-Serie nicht mehr genau an den Polen der Hauptachse, sondern sind nach anderen Winkelstellungen herausgerückt, und zwar in demselben Sinne, wie die Maxima des zugehörigen Wellenberges, d. h. für je zwei benachbarte Wellenberge nach entgegengesetzten Richtungen[1]).

Bei der Feldstärke von $H = 3000$ AW/cm, für welche wir die Leitfähigkeitsfläche des Kristalls bestimmen wollten, treten diese Anomalien,

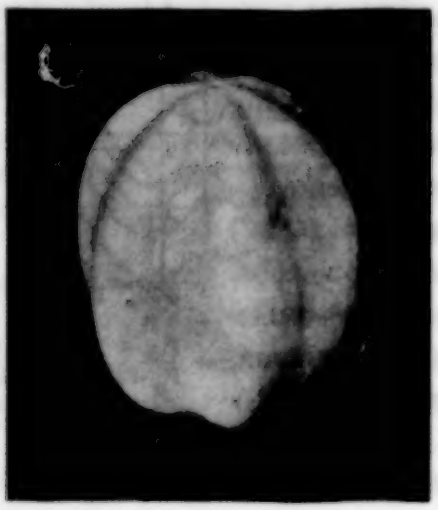


Fig. 7. Widerstandsfläche des Bi-Kristalls im Longitudinalfeld.

die aus den Symmetrielagen verschobenen Maxima und Minima der Wellenberge, noch nicht sehr stark in Erscheinung; sie betragen nur wenige Prozente. Im Hinblick darauf, daß bei höheren Feldstärken diese Erscheinung mehr und mehr an Bedeutung gewinnt, wollen wir uns bei der Diskussion der Leitfähigkeitsfläche für $H = 3000$ AW/cm darauf beschränken, einfach von den von Pol zu Pol verlaufenden Wellenbergen und Wellentälern zu sprechen, und nur nach Bedarf auf die spezielle Lage der Extremwerte von Wellenbergen hinweisen.

Betrachten wir noch einmal die Lage der longitudinalen Widerstandsfläche relativ zum Elementarkörper (Fig. 2). Seine große Achse SS' bleibt auch die große Achse der Widerstandsfläche. Über den sechs von S und S' ausgehenden Kanten der Elementarzelle erheben sich die sechs Wellenberge der Widerstandsfläche, während zwischen je zwei benachbarten Kanten ein Wellental der Fläche liegt.

---

[1]) Vgl. O. Stierstadt, ZS. f. Phys. **80**, 636, 1933.

Fig. 7 gibt eine Vorstellung von dem Charakter dieser Leitfähigkeitsfläche. Sie ist in dem Modell der Fig. 7 in ihren quantitativen Werten nur ungefähr nachgebildet. Eine genaue Modellierung der Fläche soll erst dann erfolgen, wenn für *alle* Richtungen im Kristall einwandfreie Meßwerte vorliegen[1]).

Zusammenfassung.

Einleitend werden die Bedingungen besprochen, nach denen man rein modellmäßig schon zu erwarten hat, daß die Leitfähigkeitsverteilung eines Metallkristalls im magnetischen Felde im allgemeinen ein Abbild seiner Gittersymmetrien sein muß. Diese Vorstellung wird durch Messungen an Bi-Einkristallen belegt.

Während die Leitfähigkeitsfläche des Bi-Kristalls im magnetfeldfreien Raum ein Rotationsellipsoid ist, ist sie im Magnetfeld (Longitudinalfeld) durch die Winkel zwischen Feld und Kristallachsen bestimmt. Außerdem ändert sie mit der Feldstärke nicht nur ihre Größe, sondern in recht komplizierter Weise auch ihren geometrischen Charakter.

Den Herren Prof. Dr. J. Precht und Prof. Dr. E. Fues bin ich für die Durchsicht dieser Arbeit und für manche anregende Diskussion zu großem Dank verpflichtet.

Hannover, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

[1]) Zur Zeit ist noch der Bau eines hinreichend großen Elektromagneten für diese Messungen erforderlich.

(Mitteilung aus dem Heinrich Hertz-Institut für Schwingungsforschung.)

Zur Theorie der Schallisolation von Wänden.

Von **A. Gemant** in Oxford.

(Eingegangen am 9. Dezember 1933.)

1. Fragestellung. 2. Erste Art: Biegeschwingungen. 3. Zweite Art: Schalleitung. 4. Vergleich der beiden Isolationen. 5. Zusammenfassung.

1. Fragestellung. Folgende Notiz soll eine wichtige Frage bezüglich der Schallisolation von Trennwänden klären, was m. W. bisher nicht geschehen ist. Nach der ersten grundlegenden Arbeit von R. Berger[1]) sind in den letzten Jahren einwandfreie Messungen einerseits in Amerika von W. Chrisler und W. Snyder[2]) sowie von V. Knudsen[3]), andererseits in Deutschland von E. Meyer[4]) durchgeführt worden. Gleichzeitig mit diesen Messungen entstand auch eine Theorie des Schalldurchganges, die in ihren Grundzügen auf Berger zurückgeht. Sie betont, daß es sich um Biegeschwingungen der Wände handelt, welche durch den auffallenden Schall ausgelöst werden, und ist in der Arbeit von K. W. Wagner[5]) quantitativ durchgeführt. Daß diese Theorie richtig ist, wird durch die gute Übereinstimmung zwischen ihr und dem Experiment bewiesen.

Man kann aber auch fragen, wie es sich mit dem Schallanteil verhält, welcher durch Longitudinalschwingungen der Wand auf die andere Seite gelangt. Offenbar sind diese beiden Arten wesentlich verschieden; die erste: die Biegeschwingungen stellen eine Art stehender Transversalwellen dar; in der Wandfläche nebeneinanderliegende Punkte haben periodisch veränderliche Amplituden, aber die einzelnen Elementarflächen der Wand bewegen sich identisch. Bei der zweiten Art dagegen sind alle nebeneinanderliegenden Elementarröhren der Wand gleich, die Verschiedenheit der Schwingungsparameter liegt nur in der zur Wandfläche normalen Richtung. Die rücktreibenden Kräfte sind im ersten Fall die elastischen Kräfte, welche zahlenmäßig im Elastizitätsmodul E ihren Ausdruck finden, im zweiten Fall die Kompressionskräfte, welche durch die Kompressibilität oder ihren

---

[1]) R. Berger, Diss. München 1911. — [2]) V. Chrisler u. W. Snyder, Bur. of Stand. Journ. of Res. **22**, 541, 1929. — [3]) V. Knudsen, Journ. of Acoust. Soc. Amer. **2**, 129, 1930. — [4]) E. Meyer, Grundlegende Messungen zur Schallisolierung von Einfachtrennwänden. Berl. Ber. 1931. — [5]) K. W. Wagner, Geräusch und Lärm. Berl. Ber. 1931, S. 154.

Reziproken, den kubischen Elastizitätsmodul ausgedrückt werden. Der erste Modul beträgt[1])

$$E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu},$$

der zweite dagegen

$$\lambda + \tfrac{2}{3}\mu,$$

wo λ und μ die beiden unabhängigen elastischen Konstanten eines homogenen Körpers sind. Wie ersichtlich, sind auch die beiden Moduln vollständig unabhängige Größen.

Die zweite Möglichkeit wird nun auch in den bereits genannten Arbeiten verschiedentlich erwähnt, es wird aber nur kurz hinzugefügt, daß sie praktisch nicht in Frage kommt. Warum, das wird nicht weiter erörtert. Diese, m. E. nicht unwesentliche Lücke soll folgende Notiz ausfüllen. Es wird sich zeigen, daß in der Tat die zweite Art des Schalldurchganges praktisch neben der ersten verschwindet, daß jedoch ihre Vernachlässigung nicht so ohne weiteres selbstverständlich ist.

Um den Vergleich zwischen den beiden Arten durchzuführen, wollen wir den theoretischen Ausdruck für beide Isolationszahlen aufstellen. Die Isolation in Phon, i, wird definiert durch

$$i = 10 \log \frac{N_1}{N_2},$$

wo N_1 die pro Flächeneinheit der Wand auftreffende, N_2 die an der anderen Seite abgehende Schalleistung bezeichnet. Zur Vereinfachung der Rechnung sei der Senderaum nicht als Hallraum angesetzt, in welchem sich Strahlen aller Richtungen vorfinden, vielmehr nehmen wir an, daß die Wand von einem ebenen senkrechten Wellenzug getroffen wird. Das entspricht zwar nicht den bei der Messung der Schallisolation gewöhnlich vorliegenden experimentellen Verhältnissen; zum Durchführen des gewünschten Vergleichs muß aber auch die hier betrachtete Anordnung zu einem richtigen Ergebnis führen. Der zahlenmäßige Unterschied zwischen beiden Arten des Schalldurchganges wird dann im Wirklichkeitsfall ein anderer sein.

2. Erste Art: Biegeschwingungen. Die Ermittlung von i für Biegeschwingungen nach dem Vorgang von K. W. Wagner (l. c.) wird erleichtert durch die Tatsache, daß die Eigenfrequenz f_0 der Wände meist tief liegt. Es ist angenähert

$$f_0 = 0{,}4 \frac{l}{R^2} \sqrt{\frac{E}{\varrho}},$$

[1]) M. Planck, Mechanik deformierbarer Körper. S. 56ff. Leipzig, Hirzel. 1922.

wo l die Dicke der Wand, R den Radius eines flächengleichen Kreises und ϱ die Dichte bezeichnen. f_0 beträgt für wirkliche Wände im Mittel etwa 5. Die Wand benimmt sich daher für Schallfrequenzen als träge Masse, und es ist der Effektivwert der Geschwindigkeitsamplitude beim auffallenden Schalldruck p der Frequenz ω: $\frac{p}{q m \omega}$, wo $m = \varrho l$ die Masse pro Flächeneinheit bedeutet und q der Zahlenfaktor ist, welcher angibt, wie groß die schwingende Masse im Verhältnis zur Gesamtmasse ist. Da die Wand Knoten und Bäuche enthält, so ist q ein echter Bruch. Er ist in geringem Grade von Masse und Frequenz abhängig, nimmt insbesondere mit zunehmender Wandmasse etwas ab und beträgt etwa 0,2. Die pro Flächeneinheit abgestrahlte Leistung beträgt daher angenähert, für nicht zu tiefe Frequenzen:

$$N_2 = Z_0 \left(\frac{p}{q m \omega}\right)^2,$$

wo Z_0 den Strahlungswiderstand der Luft bedeutet. Da andererseits

$$N_1 = \frac{p^2}{Z_0},$$

so wird

$$i = 10 \log \left(\frac{q m \omega}{Z_0}\right)^2. \qquad (1)$$

Die Gleichung (1) gibt, wie Wagner zeigt, die gemessenen Isolationszahlen der Größenordnung nach gut wieder. Für die Abhängigkeit von der Masse ergibt sie je 6 Phon Zunahme bei Verdopplung des Wandgewichts, sofern q konstant wäre. Da q mit der Masse abnimmt, so wird die Zahl 6 dadurch verringert. Das Experiment ergibt dafür 4 Phon.

3. Zweite Art: Schalleitung. Es soll nun die entsprechende Gleichung für den zweiten Mechanismus, für longitudinale Wellen abgeleitet werden. Wir haben dafür die Gleichung, wie sie für Leitungen aus der Elektrotechnik bekannt sind, da es sich um analoge sinusförmige Wellenzüge handelt, sofern der Druck der Spannung, die Geschwindigkeit dem Strom zugeordnet wird. Der Strahlungswiderstand entspricht dann dem Wellenwiderstand. Es ist so, als wenn eine Wechselspannung längs eines Kabels vom Wellenwiderstand Z_0 verliefe, in dessen Strecke eine kurze Freileitung vom höheren Wellenwiderstand Z eingeschaltet ist. Der größte Teil der Energie wird reflektiert, nur ein kleiner Teil geht durch. Die Spannungen vor und hinter der Freileitung verhalten sich wie

$$\mathfrak{Cof}\, kl + \frac{Z}{Z_0} \mathfrak{Sin}\, kl,$$

wo l genau wie vorhin die Länge des Kabels und k das Fortpflanzungsmaß bedeuten. Sehen wir von Verlusten ab, da sie in dieser Betrachtung belanglos sind, so wird

$$k = \frac{\omega}{c},$$

falls c die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Welle in der Zwischenschicht. Ist die Wellenlänge groß gegen l, was bis zu einer bestimmten Frequenz (bei etwa 5000 Hz) zutrifft, so ist $\mathfrak{Cof}\, k\,l \sim 1$ und $\mathfrak{Sin}\, k\,l \sim kl$. Da außerdem $Z \gg Z_0$, so degeneriert obiger Ausdruck zu $\frac{Z\,l\,\omega}{Z_0\,c}$. Da andererseits $Z = \varrho c$, so wird das Spannungsverhältnis

$$\frac{\varrho\,l\omega}{Z_0} = \frac{m\omega}{Z_0},$$

das Verhältnis der entsprechenden Leistungen $\left(\frac{m\,\omega}{Z_0}\right)^2$ und die Isolation durch Schalleitung i'

$$i' = 10 \log \left(\frac{m\,\omega}{Z_0}\right)^2. \qquad (2)$$

4. Vergleich der beiden Isolationen. Es zeigt sich somit das überraschende Ergebnis, daß die Gleichungen (1) und (2) bis auf den Zahlenfaktor q dieselben sind. Die Abhängigkeit der Isolation von Masse und Frequenz sind auch dieselben, sofern man von der Veränderlichkeit von q absieht. Aus der Gültigkeit einer solchen Abhängigkeit könnte man also noch nicht folgern, daß die Schallübertragung von Biegeschwingungen herrührt. Dazu bedarf es einer genaueren zahlenmäßigen Übereinstimmung zwischen Gleichung (1) und der Erfahrung, was ja auch der Fall ist.

Gleichung (2) würde wesentlich höhere Isolationszahlen liefern. Setzt man $q = 0{,}2$, so wird:

$$i' = i + 14.$$

Die Schalldämmung nach der zweiten Art ist um 14 Phon höher, kommt also praktisch tatsächlich nicht in Betracht. Die Energie, welche durch Schalleitung hindurchkommt, beträgt 4% vom Wert, welcher durch Biegeschwingungen befördert wird.

Es muß hier mit einigen Worten auf die diesbezügliche Arbeit von E. Wintergerst[1]) eingegangen werden. Obwohl sie in vieler Beziehung sehr wertvolle und neue Erkenntnisse liefert, ist gerade dieser Punkt, von dem hier die Rede ist, gar nicht geklärt. Er spricht zwar auch von den beiden

[1]) E. Wintergerst, Schalltechnik **4**, 87, 1931.

Möglichkeiten, betont jedoch im wesentlichen nur die Biegeschwingungen. Zur theoretischen Ableitung der Isolation verwendet er dagegen die Leitungstheorie und kommt somit zu unserer Gleichung (2). Das ist offenbar unrichtig. Für die Biegeschwingungen ist die Wand als Serienschaltung einer Selbstinduktion und Kapazität aufzufassen, für die Schalleitung als eine Leitung mit verteilter Selbstinduktion im Leitungsweg und verteilter Kapazität parallel dazu. Demnach gilt Gleichung (1) für hohe Frequenzen bis herab zu einer Grenzfrequenz, Gleichung (2) dagegen für tiefe Frequenzen bis hinauf zu einer (anderen) Grenzfrequenz. Daraus ergibt sich auch, daß die Leitungstheorie samt Gleichung (2) für Biegeschwingungen nicht gilt.

Die Abweichung zwischen Experiment und Gleichung (2) bemerkt Wintergerst auch[1]), erklärt sie jedoch in einer etwas irrtümlichen Weise, indem er sagt, die gemessenen Isolationen sind deshalb niedriger, weil der Empfangsraum in der Praxis ein Hallraum ist, welcher die Energiedichte durch Reflexionen sekundär erhöht. Dieser Umstand wird ja aber durch E. Meyer (l. c.) gerade berücksichtigt, indem er

$$i = 10 \log \frac{E_1}{E_2} + 10 \log \frac{F}{A}$$

setzt (E_1 = Energiedichte im Senderaum, E_2 = Energiedichte im Empfangsraum, F = Fläche der Trennwand, A = Absorption des Empfangsraumes). Zum unmittelbar gemessenen logarithmischen Energieverhältnis wird also der Term $10 \log F/A$ (welcher in idealen Hallräumen recht groß ist) hinzugefügt, so daß dieser Umstand in seinen Meßergebnissen schon berücksichtigt ist.

Die Gleichungen (1) und (2) sind, wie erwähnt, für einen ebenen Wellenzug abgeleitet. Vermutlich wird der Unterschied zwischen i und i' noch etwas erhöht, falls man Strahlen verschiedenster Richtung betrachtet. Was nämlich die Biegeschwingungen betrifft, so lautet dann

$$N_1 = \frac{p^2}{4 Z_0} .$$

Da N_2 von diesem Umstand nicht abhängt, so wird der Faktor in (1) $q^2/4$ statt q^2. Das macht eine Abnahme von i um 6 Phon.

Wie sich andererseits i' ändert, läßt sich nicht so streng beantworten. Da aber jeder Strahl nach stattgehabter doppelter Brechung in der ursprünglichen Richtung weiterläuft, so nimmt für diesen Fall nicht nur die

[1]) E. Wintergerst, Gesundh.-Ing. **54**, 337, 1931.

senkrecht auffallende Energie, sondern auch die abgehende auf den vierten Teil ab. Das würde bedeuten, daß i' von der Richtung der Strahlen unabhängig ist. Der Unterschied zwischen den beiden Arten fällt daher größer aus, und zwar wird angenähert

$$i' = i + 20.$$

Interessant ist, darauf hinzuweisen, daß der Unterschied nach den beiden Mechanismen physikalisch davon herrührt, daß, während an der Schallleitung die Gesamtmasse der Wand beteiligt ist, an der Abstrahlung durch Biegeschwingungen nur ein Bruchteil der Wand teilnimmt, da nur Bäuche voll schwingen, die übrigen Teile schwächer oder gar nicht. Die Wand wirkt so, als ob sie um den Faktor q leichter wäre und isoliert entsprechend schlechter. Aus diesem Grunde sagten wir, daß die Vernachlässigung des Leitungsanteils nicht so selbstverständlich ist. Durch etwaige Maßnahmen, welche q erhöhten, z. B. durch geeignete Formgebung der Wände, ließe sich vielleicht die Isolation verbessern.

5. Zusammenfassung. Es wird ein Vergleich zwischen den beiden Arten von Schalldurchlässigkeiten, der durch Biegeschwingungen und der durch Schalleitung gezogen. Die für beide Fälle für die Isolationszahl geltenden theoretischen Gleichungen sind, abgesehen von einem Faktor, genau dieselben; die Abhängigkeit von Wandmasse und Frequenz ist also in beiden Fällen gleich. Die entsprechenden Kurven sind bloß parallel verschoben, und zwar liegt die Isolation durch Schalleitung je nach den Versuchsbedingungen um 14 bis 20 Phon höher. Sie kommt daher in der Praxis nicht zur Geltung. Der physikalische Grund dieses Unterschiedes liegt darin, daß bei Biegeschwingungen infolge der stehenden Wellen nur ein Bruchteil der Gesamtmasse der Wand mitschwingt, die Wand also effektiv leichter wird.

Wechselspannungsmessungen mit dem Duantenelektrometer.

Von **G. Michel** in Halle.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Dezember 1933.)

Die vorliegende Arbeit berichtet über Versuche, die bezüglich der Anwendbarkeit des vereinfachten Duantenelektrometers zur Messung hochperiodiger Wechselspannungen angestellt wurden. Es ergab sich, daß bis zu Frequenzen von 10^6 per/sec Wechselspannungen mit einer Genauigkeit von 0,1 mV gemessen werden können, wenn durch eine besondere Anordnung Phasengleichheit zwischen Hilfs- und zu messender Spannung hergestellt wird.

Einleitung.

Bei der Messung von Wechselspannungen mit dem Quadrantelektrometer, deren theoretische Grundlagen bei E. Orlich[1]) und H. Schultze[2]) zu finden sind, bildet bei den gewöhnlichen Ausführungsformen des Instrumentes, bedingt durch die beträchtliche Eigenkapazität des Elektrometers (etwa 50 cm), eine Frequenz der zu messenden Spannung von etwa $1{,}6 \cdot 10^4$ per/sec die obere Grenze. Durch besondere Umgestaltung des Instrumentes, wie sie W. Jaeger[3]) ausführt, gelingt es, die obere Grenze der meßbaren Frequenzen bis in die Größenordnung von 10^6 per/sec zu treiben.

Nach diesen Ergebnissen erschien es aussichtsreich, das vereinfachte Hoffmannsche Duantenelektrometer mit seiner viel kleineren Kapazität von etwa 5 cm zu Wechselspannungsmessungen höherer Frequenzen heranzuziehen. Ein weiterer Vorteil liegt bei dem Duantenelektrometer in seiner Labilisierungsmöglichkeit, die eine um den Faktor 10 größere Empfindlichkeit erreichen läßt.

Für 50 per. Wechselspannung wurde von K. Engel und W. S. Pforte[4]) und W. Eggers[5]) das Duantenelektrometer verwendet, die bei einer Einstelldauer von 25 sec eine Spannungsempfindlichkeit von 0,1 mV/mm Ausschlag erreichten. In der vorliegenden Arbeit wird über Versuche berichtet, bei denen das Elektrometer zur Messung von Wechselspannungen mit Frequenzen bis zu 10^6 per/sec erfolgreich verwendet werden konnte.

---

[1]) E. Orlich, ZS. f. Instrkde. **23**, 97, 1903; **29**, 33, 1909; Elektrot. ZS. **30**, 435, 466, 1909. — [2]) H. Schultze, ZS. f. Instrkde. **26**, 147, 1906; **27**, 73, 1907; **31**, 335, 1911. — [3]) W. Jaeger, Elektr. Meßtechn. 3. Aufl., 1928, S. 472. — [4]) K. Engel u. W. S. Pforte, Phys. ZS. **32**, 81, 1931. — [5]) W. Eggers, Ann. d. Phys. (5) **7**, 833, 1930.

Theoretischer Teil. Die Theorie des Duantenelektrometers ist von G. Hoffmann[1]) entwickelt worden. Als allgemeinster Ansatz bei symmetrisch wirkenden Duanten für die Beziehung zwischen Nadel- und Duantenspannung ergibt sich folgendes: Ist die Stellung der Nadel zu den Duanten gegeben durch eine Größe s, welche die Stellung der Lichtmarke auf der Skale bezeichnet, so wird die Größe der drehend wirkenden Kräfte gemessen durch $\mathrm{d}W/\mathrm{d}s$, wo W die elektrostatische Energie ist, welche sich ergibt aus dem Ansatz:

$$W = \tfrac{1}{2} C_0 v_0 + \tfrac{1}{2} C_1 v_1 + \tfrac{1}{2} C_2 v_2 + C_{01} v_0 v_1 + C_{02} v_0 v_2 + C_{12} v_1 v_2 \qquad (1)$$

Der Index 0 bezieht sich auf die Nadel, 1 und 2 beziehen sich auf die Duanten. Durch Differentiation nach s folgt aus Gleichung (1) [vgl. auch Literatur[1])]

$$W' = \frac{V}{2}\left(2 v a + s V b + \frac{s^2}{2!} 2 v c + \frac{s^3}{3!} V \mathrm{d} + \cdots\right) \qquad (2)$$

wo V, v, a und b die Bedeutung haben, welche aus den oben angegebenen Arbeiten zu ersehen ist.

Dieser Kraft W' wirkt die Torsionskraft R der Aufhängung entgegen, die wir mit s proportional ansetzen. Die Ruhelage ergibt sich durch Gleichsetzung: $Rs = W'$.

Wird die Reihenentwicklung von W' nach dem zweiten Gliede abgebrochen — die höheren Glieder machen sich erst bei größeren Ausschlägen bemerkbar —, so gilt in der Umgebung der Symmetrielage:

$$R \cdot s = \frac{V}{2}(2 v a + s V b) \qquad (3)$$

oder aufgelöst nach s:

$$s = \frac{V v a}{R - \frac{b}{2} V^2}. \qquad (4)$$

Der Ausschlagswinkel ergibt sich aus der Beziehung: $\varphi = \frac{s}{2D}$, wo D der Skalenabstand vom Spiegel des Systems ist, zu:

$$\varphi = \frac{2 D a V v}{R_0 - \frac{b}{2} V^2}. \qquad (5)$$

Die Auswertung der Formel ergibt, daß φ gegen unendlich geht, wenn

$$R_0 - \frac{b}{2} V^2 = 0$$

[1]) G. Hoffmann, Ann. d. Phys. (4) **42**, 1196, 1913; (4) **52**, 665, 1917.

wird, d. h. der Ausschlag des Systems wird unendlich groß, es tritt Labilisierung ein.

Geht man zu Wechselspannungen über, so läßt sich die Größe der elektrischen Kräfte auf die Nadel allgemein darstellen in der Form:

$$f(V_0 V_1 V_2) = \alpha f_1 (V_0 V_1 V_2). \tag{6}$$

Darin sind f und f_1 Funktionen, die sämtliche Glieder ersten und zweiten Grades der Potentiale enthalten. Sind $V_0 V_1 V_2$ die Augenblickswerte der Wechselspannungen, so erhält man durch Integration die mittlere auf die Nadel wirkende Kraft, der durch die Torsion des Aufhängefadens das Gleichgewicht gehalten wird. Man kann also den Ablenkungswinkel α in folgender Form schreiben:

$$\alpha = \frac{\frac{1}{T}\int_0^T f(V_0 V_1 V_2)\,\mathrm{d}t}{1 + \frac{1}{T}\int_0^T (V_0 V_1 V_2)\,\mathrm{d}t}. \tag{7}$$

Da $V_0 V_1 V_2$ Wechselspannungen bedeuten, fallen bei der Integration alle linearen Glieder weg, und es bleiben nur die Glieder zweiten Grades übrig.

Angewandt auf das Duantenelektrometer ergibt sich folgendes: Wir müssen in unserer Formel

$$\varphi = \frac{2 D a V v}{R_0 - \frac{b}{2} V^2} \tag{8}$$

für V und v Wechselspannungen, also

$$v = V_0 \cdot \sin \omega t \quad \text{und} \quad v = v_0 \cdot \sin \omega t$$

einsetzen — unter der Voraussetzung, daß keine Phasenverschiebung vorhanden ist — und dann integrieren, um den mittleren Ausschlag zu erhalten. Als Endformel ergibt sich für den Ausschlagswinkel

$$\varphi = \frac{2 D a V v}{R_0 - \frac{b}{2} V^2}, \tag{9}$$

wo für V und v die Effektivspannungen einzusetzen sind.

Daraus folgt, daß wir für niederfrequente Wechselspannungen dieselben Ergebnisse erhalten müssen wie für Gleichspannung. Bei dem Übergang

zu hohen Frequenzen wird die Voraussetzung der Gleichphasigkeit im allgemeinen nicht immer erfüllt sein. Vielmehr muß man dann setzen:

$$V = V_0 \cdot \sin(\omega t + \delta),$$

wo δ die Phasenverschiebung angibt. Die Berechnung der Formeln, die dann das Verhalten des Duantenelektrometers anzeigen, führte A. Herrmann in der folgenden Arbeit „Das Verhalten des Duantenelektrometers gegenüber Wechselspannungen“[1]) durch.

Als Endformel erhält man für den Ausschlagswinkel:

$$\varphi = \frac{4\,D\,a\cos(\delta_1 - \delta_3)\,v_{1\,\text{eff.}}\,v_{3\,\text{eff.}}}{R_0 - 2\,b\,v^2_{1\,\text{eff.}}}, \tag{10}$$

wo $v_{1\,\text{eff.}}$, $v_{3\,\text{eff.}}$ und δ die in der angeführten Arbeit angegebene Bedeutung haben. Gleichzeitig gibt A. Herrmann die Durchrechnung für die Spannungsverhältnisse am Duantenelektrometer und den Ausschlagswinkel bei geerdeter Nadel, einer Schaltanordnung, die in der vorliegenden Arbeit angewandt worden ist.

Die Formel für den Ausschlagswinkel lautet dann:

$$\varphi = \frac{2\,D\,a\,p\,(1+\cos\delta)\,v^2_{1\,\text{eff.}}}{q\,[R_0 - b\,(1+\cos\delta)\,v^2_{1\,\text{eff.}}]}. \tag{11}$$

Tritt zwischen den Spannungen am Elektrometer keine Phasenverschiebung auf, dann erhalten wir dieselben Verhältnisse wie für Gleichspannung, oder 50 per. Wechselspannung.

Schon Engel und Pforte fanden, daß sich eine vorhandene Phasenverschiebung durch Erhöhung der Labilisierungsspannung bemerkbar macht. Dies ist auch der Fall, wie sich aus der Formel für φ leicht berechnen läßt. Gleichzeitig können wir auch die Größe der Phasenverschiebung berechnen und erhalten für:

$$\cos\delta = \frac{V_L^2 - 2\,V^2_{1\,k}}{2\,V^2_{1\,k}}, \tag{12}$$

wo V_L die Labilisierungsspannung ohne Phasenverschiebung und $V_{1\,k}$ die Labilisierungsspannung bei einer Phasenverschiebung ist. Aus der Formel ist weiter zu ersehen, daß die Frequenz der Wechselspannung keinen Einfluß auf den Ausschlag des Systems hat. Da die Eigenkapazität des Elektrometers und der Zuleitungen sehr gering ist — es wurden Zuleitungen verwandt, die im Abstand von mehreren Zentimetern voneinander zu den Duantenschachteln führten —, wird der Einfluß der Frequenz im Gegensatz zum Quadrantelektrometer, wo sich eine Berücksichtigung der Kapazitäten

[1]) Aloys Herrmann, ZS. f. Phys. **87**, 718, 1934.

schon bei etwa 10^4 per/sec als notwendig erweist, erst von 10^6 per/sec zu merken und auch zu berücksichtigen sein.

Eine Grenze der Messungen wird durch den Fall gegeben, daß die Eigenkapazität des Instrumentes und die der Zuführungen zusammen mit den auftretenden Selbstinduktionen einen Schwingkreis bilden und die Eigenfrequenz dieses Schwingkreises in Resonanz tritt mit der Frequenz der zu messenden Wechselspannung.

Meßanordnung. Da es darauf ankommt, eine Meßanordnung zu haben, die für Messungen von Wechselspannungen bis zu hohen Frequenzen brauchbar ist, wurde eine besondere Schaltung ausgearbeitet (Fig. 2), da sich für

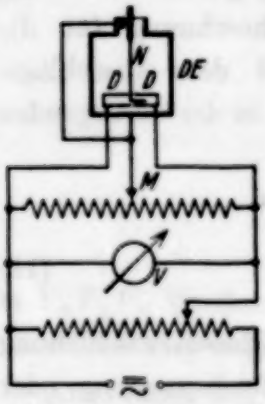


Fig. 1. Meßanordnung von Engel und Pforte.

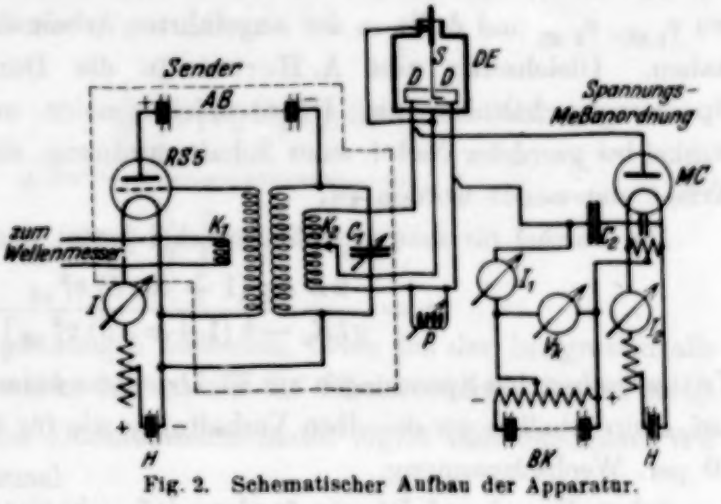


Fig. 2. Schematischer Aufbau der Apparatur.

die von Engel und Pforte angegebene Schaltung bei hohen Frequenzen Schwierigkeiten bezüglich Gleichphasigkeit an allen Instrumentteilen ergibt.

In der Meßanordnung von Engel und Pforte (Fig. 1) wird den Duanten D des Duantenelektrometers DE eine durch ein Präzisionsvoltmeter für Gleich- und Wechselspannungen genau gemessene Duantenspannung zugeführt. Ein Ausschlag des Systems N wird erreicht durch eine Verschiebung des Mittelabgriffes M. Mit dieser Meßanordnung wurden Gleichspannungsmessungen und Messungen 50 per. Wechselspannungen ausgeführt.

In der vorliegenden Arbeit wurde zur Erzeugung der hochfrequenten Wechselspannungen ein Röhrensender für einen Wellenbereich von 2000 bis 100 m gebaut (Fig. 2). Die Duanten des Elektrometers DE erhalten ihre Spannungen über eine Kopplungsspule K_2, die mit einem verschiebbaren Mittelabgriff versehen ist. Durch Unsymmetrie der Duantenspan-

nungen erzielt man einen Ausschlag der Nadel S, die dauernd geerdet ist. Die Kopplungsspule K_1 führt zum Wellenmesser.

Zur Spannungsmessung der hochfrequenten Wechselspannungen diente ein Anordnung, wie sie von L. Rohde[1]) angegeben wurde (Fig. 2). Diese Methode gestattet es, die Scheitelspannung bis auf 1% genau zu messen.

Will man eine künstliche Phasenverschiebung herstellen, so kann man leicht in die Spannungszuführung zu der einen Duantenschachtel einen Phasenschieber einbauen (Fig. 2 P).

Um alle möglichen Störungsquellen zu beseitigen, wurde der Sender in einen abschirmenden Kasten eingebaut und die in jedes vereinfachte Duantenelektrometer eingebauten Schutzwiderstände von $5 \cdot 10^4$ Ohm herausgenommen.

Meßmethode. Die Aufhängung des Systems war in jedem Falle ein 6 μ-Wollaston-Faden von 5,25 cm Länge, die Skale befand sich bei allen Messungen 1415 mm vom Systemspiegel entfernt. Das Nadelpotential des Duantenelektrometers ist in der oben beschriebenen Meßanordnung dauernd 0, die Nadel ist über den Erdschalter geerdet. Die zu messende Spannung wird nicht der Nadel, sondern dem Mittelabgriff M (Fig. 1 und 2) zugeführt, und das geschieht durch Verschieben von M auf dem Widerstand. Hierdurch wird eine Asymmetrie der Duantenspannungen V_1 und V_2 herbeigeführt, die äquivalent einer der Nadel zugeführten Spannung vom Betrage $V_n = V_1 - V_2$ ist. Die Messung der Spannungsempfindlichkeit bei Gleich- und 50 per. Wechselspannung ließ sich ohne weitere schalttechnische Maßnahmen (Herstellung von Phasengleichheit) ausführen.

In Fig. 3 sind die zu verschiedenen Duantenspannungen gehörigen Spannungsempfindlichkeiten für Gleich- und Wechselspannung von 50 per und die nach Gleichung (5) berechneten Werte eingetragen. Man erkennt, daß die beiden Meßreihen untereinander und mit den theoretischen Werten in guter Übereinstimmung sind.

Der Betrag der Labilisierungsspannung läßt sich auf zwei Wegen ermitteln. Entweder nimmt man eine Spannungsempfindlichkeitskurve auf und findet die Labilisierungsspannung durch Extrapolation, oder man steigert die Duantenspannung so lange, bis man für eine minimal kleine Spannungsdifferenz der Duantenspannungen einen unendlich großen Ausschlag erhält. Beide Methoden ergaben gute Übereinstimmung. Der Fehler bei den Messungen beträgt 1 bis 2%. Den Ausschlag des Systems rechnet man um in mV/mm und trägt ihn in einer Kurve auf.

[1]) L. Rohde, ZS. f. techn. Phys. **12**, 263, 1931, Nr. 5.

Bei den Messungen mit hochfrequenten Wechselspannungen wurde die Frequenz auf 2 m genau mit Hilfe eines geeichten Wellenmessers bestimmt. Eine Änderung der Duantenspannungen erreichte man durch eine Änderung der Anodenspannung des Senders. Auf äußerste Konstanz des Senders war, wie immer bei solchen Messungen, größtes Gewicht zu legen.

Die Spannungsmessung geschieht bei hochfrequenten Spannungen in derselben Weise wie bei Gleich- und 50 per Wechselspannung. Unter der Annahme, daß der Spannungsverlauf in der Kopplungsspule für die Duantenspannung (Fig. 2, K_2) linear ist, kann man aus der Gesamtspannung, gemessen an den Enden der Spule, ihren Dimensionen und der Verschiebung des Mittelabgriffes die Spannungsdifferenz berechnen, die man als Nadelspannung einzusetzen hat.

Die Formel (12) gibt die Möglichkeit in die Hand, eine etwa vorhandene Phasenverschiebung zu berechnen. Will man eine Berechnung der Phasenverschiebung vermeiden, oder diese experimentell nachprüfen, so ist das bei der Art der Schaltung und mit Hilfe des eingebauten Phasenschiebers (Fig. 2, P) leicht möglich. Man stellt den Phasenschieber so ein, daß das Instrument bei einer bestimmten Duantenspannung und einer aus der Verschiebung von M zu berechnenden Nadelspannung den größten Ausschlag zeigt. Dann hat man entweder überhaupt keine Phasenverschiebung, oder eine solche um ein Vielfaches von 2π. Bei jeder anderen Einstellung muß der Ausschlag des Systems kleiner werden.

Ein wichtiger Punkt ist bei diesen Messungen zu beachten. Bei hohen Duantenspannungen ist die Skale nur innerhalb eines gewissen Bereiches (10 bis 20 cm) homogen. Kommt man bei großen Ausschlägen in das inhomogene Gebiet, so ist die Einstellung mitunter nicht reproduzierbar, der Lichtzeiger kriecht, und es ergeben sich leicht fehlerhafte Resultate.

Die Messungen mit Gleichspannung, wie auch mit Wechselspannungen niederer und hoher Frequenzen wurden an verschiedenen Tagen ausgeführt und öfter wiederholt. Es zeigt sich in allen Fällen eine gute Konstanz des Instrumentes.

Versuchsergebnisse. Die Grundlage der Messungen mit dem Duantenelektrometer sind die Konstanten des Instrumentes [Gleichungen (1) (2)]. Da es sich bei dieser Arbeit darum handelt, das Verhalten des Elektrometers bei 50 per Wechselspannungen zu untersuchen, diese Meßergebnisse mit Gleichspannungsmessungen zu vergleichen und den Meßbereich des Instrumentes auf hochfrequente Wechselspannungen auszudehnen, ist es erforderlich, um die gemessenen Werte mit den berechneten zu vergleichen, daß die Konstanten bekannt sind. Man geht gewöhnlich so vor, daß sie

aus den sich bei Spannungs- und Ladungseichungen ergebenden Kurven berechnet werden.

Messungen dieser Art sind schon veröffentlicht worden, so daß hier nichts mehr darüber gesagt zu werden braucht (s. Anm. 1, S. 634). Als Konstante ergeben sich für jedes System und jede Anordnung bestimmte Werte. Ich gebe hier nur die Werte für das System und die Meßanordnung an, welche sich für die Messungen am geeignetsten erwiesen hat, und mit welcher die meisten Messungen ausgeführt worden sind. Es fand ein System in Sektorform mit einem Öffnungswinkel von 24^0 und einem Radius von 15 mm Verwendung. Hierfür ergaben sich folgende Konstanten: $a = 0{,}7174$ cm, $b = 0{,}2342$ cm, $R_0 = 147{,}57$ V²cm und $S_0 = 0$ für 35,5 Volt.

Aus den Dimensionen des Systems und seiner Höhe über den Duantenflächen kann man auch a berechnen. Diese Berechnungen (9)[1]) ergeben einen unteren Grenzwert, welcher 10 bis 20% von dem gemessenen Wert abweichen kann.

Eine andere Berechnung der Konstanten kann man noch durchführen auf Grund der Spannungseichkurve und der Dimensionen des Aufhängefadens des Systems (s. Anm. 1, S. 634). Die gemessenen und berechneten Werte zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1. Die Konstanten des Duantenelektrometers.

	Gemessen	Berechnet	Fehler
a	0,7174 cm	0,7083 cm	1,269 %
b	0,2342 cm	0,2334 cm	0,35 %
R	147,57 V² cm	147,132 V² cm	0,297 %

$S_0 = 0$ für 35,5 Volt (Fehler s. S. 711, Abs. 6).

Wie aus dem S_0-Wert zu ersehen ist, tritt Labilisierung des Systems schon bei einer verhältnismäßig geringen Duantenspannung ein. Das ist vor allen Dingen auf die Form der Nadel zurückzuführen[1]).

Gleichspannungsmessungen und Messung 50 per Wechselspannung. Als Grenze der Empfindlichkeit wurde bei Gleichspannung bei Homogenität des Ausschlags über die ganze Skale 0,15 mV/mm gefunden. Aus der Theorie des Instrumentes ergibt sich, daß man mit 50 per Wechselspannung dieselben Ergebnisse erhalten muß, sofern man nur mit dem Effektivwert der Wechselspannung rechnet. Das Ergebnis der Messungen zeigt Fig. 3.

Auch bei der für diese Arbeit angegebenen Schaltung wird eine große Empfindlichkeit mit linearer Abhängigkeit von der als Nadelspannung

[1]) K. Engel, Ann. d. Phys. (5) **4**, 575, 1930.

anzusehenden Spannung erreicht, wie aus Fig. 4 zu ersehen ist. Der S_0-Wert für Gleich- und 50 per. Wechselspannung ist derselbe, Phasenverschiebungen treten zwischen den Duantenspannungen bei niederen Frequenzen nicht auf, es sei denn, daß man eine künstliche Phasenverschiebung hervorruft. Die Messungen wurden zu verschiedenen Zeiten ausgeführt und zeigen keine Abweichungen voneinander.

Hochfrequente Wechselspannungsmessungen. Bei dem Übergang zu hochfrequenten Wechselspannungen wurden zuerst Messungen mit einem System ausgeführt, das einen Öffnungswinkel von 84° hatte. Es sollte hier nur der Nachweis erbracht werden, daß sich das Elektrometer zur Messung hochfrequenter Wechselspannungen eignet. Die Spannungsempfindlichkeit war sehr gering. Labilisierung erreichte man mit 150 V Duantenspannung noch nicht.

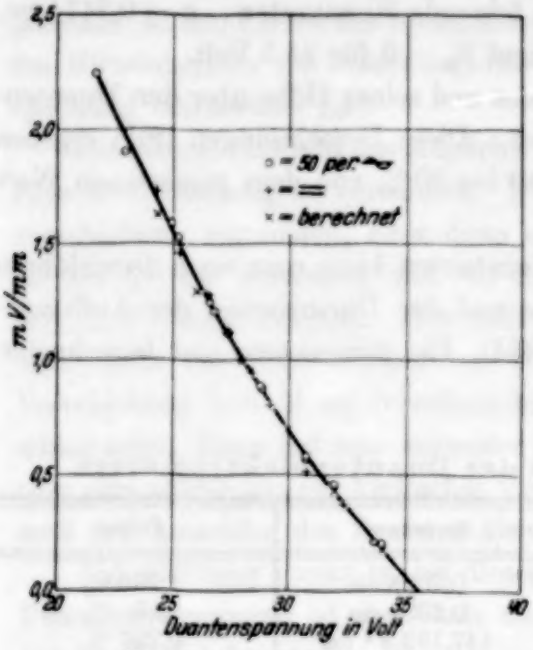


Fig. 3. Spannungseichung.

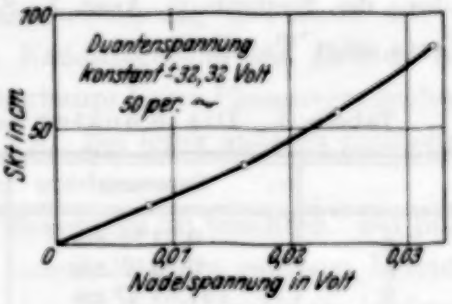


Fig. 4.

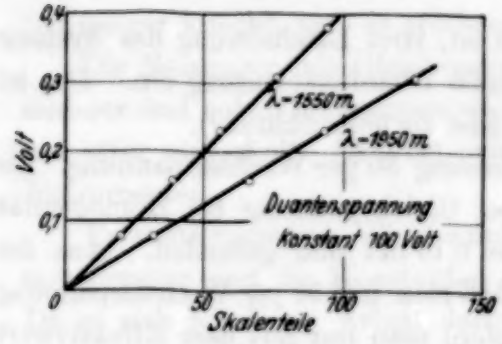


Fig. 5.

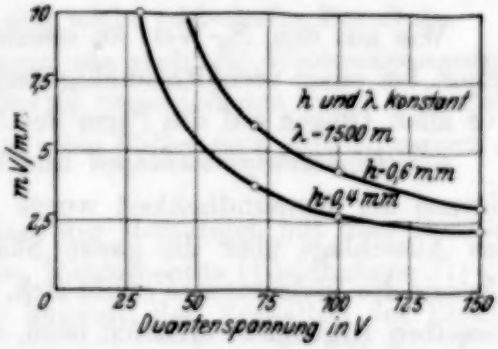


Fig. 6.

Bei den Messungen ergaben sich die charakteristischen Kurven, wie sie von Gleichspannungsmessungen bekannt sind. Die lineare Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der angelegten Nadelspannung zeigt Fig. 5.

Die Kurven zeigen die Spannungsempfindlichkeit bei konstanter Duantenspannung (100 Volt) und konstanter Wellenlänge (1550 und 1950 m). Die größere Empfindlichkeit bei 1550 m ergibt sich aus der geringeren Höhe des Systems über den Duantenflächen. Die Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Duantenspannung zeigt Fig. 6. Es sind die charakteristischen S_0-Kurven, wie sie auch bei 50 per. Wechselspannung auftreten. Das Bild zeigt zwei Kurven. Für jede ist die Höhe des Systems über den Duantenflächen und die Wellenlänge konstant.

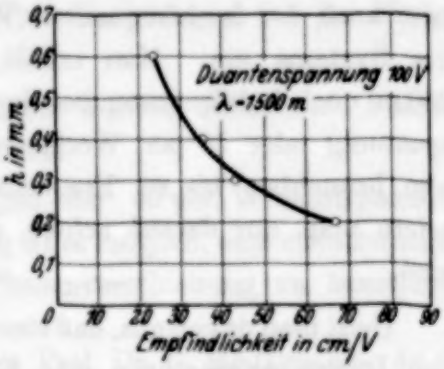


Fig. 7.

Fig. 7 veranschaulicht die Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Höhe des Systems über den Duantenflächen bei konstanter Wellenlänge und konstanter Duantenspannung. Aus den Kurven ersieht man die Vergrößerung der Empfindlichkeit durch Senken des Systems.

Die Ergebnisse bestätigen also, daß Messungen hochfrequenter Wechselspannungen mit dem Duantenelektrometer auszuführen sind. Die folgenden Messungen sollten nun quantitative Ergebnisse zum Vergleich mit Gleichspannung und niederfrequenter Wechselspannung liefern. Zu diesen Messungen fand das System mit einem Öffnungswinkel

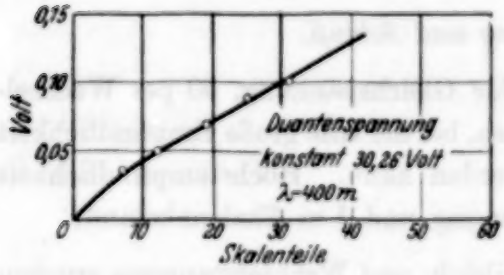


Fig. 8.

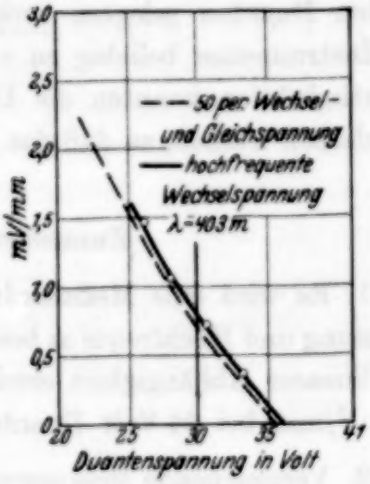


Fig. 9.

von 24° Verwendung, dessen Konstanten schon oben angegeben sind. Die Untersuchungen wurden ausgeführt bei Wellenlängen von 400 und 403 m, entsprechend einer Frequenz von $7{,}5 \cdot 10^5$ per/sec.

Fig. 8 zeigt die lineare Abhängigkeit des Nadelausschlags von der angelegten Spannung bei konstanter Duantenspannung (30,26 Volt) und

konstanter Wellenlänge. Der steilere Anstieg zu Anfang der Kurve ist schon von Engel und Pforte bei Gleichspannungsmessungen beobachtet worden. Die Empfindlichkeit ist bei der relativ geringen Duantenspannung gering. Daß man jedoch mit derselben Anordnung sehr große Empfindlichkeiten erreichen kann, zeigt Fig. 9. Wie aus Fig. 9 weiter zu ersehen ist, tritt auch bei hochfrequenten Wechselspannungsmessungen Labilisierung des Systems ein. Man erhält bis zu beobachteten Wellenlängen von 250 m noch Labilisierung bei derselben Duantenspannung wie bei Gleichspannung oder 50 per Wechselspannung. Das Duantenelektrometer ist also brauchbar bis zu Frequenzen von 10^6 per/sec und darüber hinaus, sofern man nur darauf achtet, daß die Duantenspannungen gleichphasig sind.

Geht man davon aus, daß eine vorhandene Phasenverschiebung zwischen den Duantenspannungen eine Erhöhung der Labilisierungsspannung zur Folge hat, so muß sich durch Einschalten eines Phasenschiebers und damit der Erzeugung einer künstlichen Phasendifferenz bis zu einem Maximalwert jeder beliebige Ausschlag des Elektrometers erzielen lassen, oder eine vorhandene Phasenverschiebung muß zu kompensieren sein. Die bisher nur qualitativ ausgeführten Messungen bestätigen diese Annahme (s. auch A. Herrmann). Es war möglich, mit Hilfe einer in die Spannungszuführung zu den Duanten gelegten veränderlichen Selbstinduktion den Ausschlag des Instrumentes beliebig zu verringern. Durch geeignete Änderung der Selbstinduktion konnten die Duantenspannungen gegeneinander um 180 verschoben werden, so daß das Elektrometer in Ruhe blieb.

Zusammenfassung und Schluß.

1. Es wird eine Meßanordnung für Gleichspannung, 50 per Wechselspannung und Hochfrequenz beschrieben, bei der eine große Empfindlichkeit mit linearer Abhängigkeit erreicht werden kann. Höchstempfindlichkeit 0,2 mV/mm bei 34 Volt Duantenspannung und 1 m Skalenabstand.

2. Vergleichende Messungen mit Gleich- und Wechselspannung ergeben die Bestätigung der Theorie, wonach das Duantenelektrometer den Effektivwert der Wechselspannung mißt.

3. Das Duantenelektrometer ist brauchbar zu Messungen hochfrequenter Wechselspannung bis zu 10^6 per/sec.

4. Hochfrequente Wechselspannungsmessungen wurden ausgeführt mit Wellenlängen von etwa 1500 und 400 m. Die erreichten Empfindlichkeiten

stimmen bei Phasengleichheit der Spannungen an allen Instrumentteilen innerhalb der Meßgenauigkeit mit denen der Gleichspannung und 50 per Wechselspannung überein.

5. Aus der Theorie des Elektrometers folgt die Unabhängigkeit der Messungen von der Frequenz der Wechselspannungen. Zur Erreichung einer hohen Empfindlichkeit gelten dieselben Beziehungen wie bei Niederfrequenz und Gleichspannung.

6. Es wird eine Methode angegeben, mit welcher auftretende Phasenverschiebungen kompensiert werden können.

7. Aus den Labilisierungsspannungen der 50 per. Wechselspannung und der hochfrequenten Wechselspannung ist es möglich, eine etwa zwischen den Duantenspannungen auftretende Phasenverschiebung zu berechnen.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Hoffmann, danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, für sein großes Interesse wie für viele Ratschläge und für die zur Verfügung gestellten Institutsmittel. Herrn Prof. Dr. A. Smekal danke ich für sein wohlwollendes Interesse am Fortgang der Arbeit.

Das Verhalten des Duantenelektrometers gegenüber Wechselspannungen.

Von **Aloys Herrmann** in Köthen i. Anh.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Januar 1934.)

Im folgenden wird eine Theorie für die Verwendung des Duantenelektrometers bei hochfrequenten Wechselspannungen entwickelt.

In einer Reihe von Arbeiten ist das Verhalten des Hoffmannschen Duantenelektrometers gegenüber Gleichspannungen eingehend behandelt[1]). Die ersten Untersuchungen über die Verwendbarkeit des Instruments zu Wechselspannungsmessungen mit einer vereinfachten Instrumentenform wurden von Engel und Pforte[2]) ausgeführt. Im wesentlichen handelt es sich da um Methoden zur Messung großer Widerstände. Es wird eine Schaltung für Wechselspannungsmessungen angegeben, durch die eine große Empfindlichkeit mit linearer Abhängigkeit erreicht wird, und zwar ist die Anordnung nur für niedere Frequenzen untersucht, um an den Instrumententeilen gleichphasige Spannungen zu erreichen. Die folgenden Ausführungen sollen einen Beitrag zur Theorie des Duantenelektrometers liefern, indem das Verhalten des Instruments gegenüber Wechselspannungen bei niederen und höheren Frequenzen angegeben wird. Zunächst werden die in der Engel-Pforteschen Arbeit gegebenen Hinweise verfolgt, nämlich unter Benutzung eines dort gemachten Ansatzes die Resultate für den Ausschlag des Elektrometers explizite angegeben. Dann ist unter Zugrundelegung eines anderen Ansatzes der mittlere Ausschlag berechnet und die Größe des Ausschlags für ein geerdetes System untersucht.

Es wird die in der Praxis der Wechselstrommessungen gebrauchte Bezeichnungsweise gewählt: Bedeutet φ eine sich mit der Zeit t periodisch ändernde Größe und T die Dauer einer Periode, dann versteht man ganz allgemein unter dem sogenannten zeitlichen Mittelwert $\mathfrak{M}(\varphi) = \overline{\varphi}$ von φ das Integral

$$\mathfrak{M}(\varphi) = \overline{\varphi} = \frac{1}{T}\int_0^T \varphi \, \mathrm{d}t; \tag{1}$$

die meist benutzten Mittelwerte lassen sich dann wie folgt ausdrücken: Effektivwert der Spannung: $E = \sqrt{\mathfrak{M}(e^2)}$, Effektivwert des Stromes:

[1]) G. Hoffmann, Phys. ZS. **13**, 480, 1029, 1912; **25**, 6, 1924; Ann. d. Phys. **42**, 1196, 1913; **52**, 665, 1917; K. Engel, Ann. d. Phys. **4**, 575, 1930; K. Diebner, ZS. f. Phys. **85**, 373, 1933. — [2]) K. Engel u. S. W. Pforte, Phys. ZS. **32**, 81–84, 1931.

$J = \sqrt{\mathfrak{M}(i^2)}$, Leistung: $L = \mathfrak{M}(ei)$. Unter Benutzung der Bezeichnungsweise der früheren Arbeiten (vgl. Literaturangabe) hat man bei Gleichspannung für den Ausschlagswinkel φ des Elektrometers die Gleichung:

$$\varphi = \frac{2 D a V}{R_0 - \frac{1}{2} b V^2} \cdot v. \tag{2}$$

Es ist dies die fundamentale Formel, die bei symmetrisch wirkenden Duanten die Beziehungen zwischen Duantenspannung V, Nadelspannung v und Lage von Duanten gegen die Nadel regelt.

a) Legt man statt Gleichspannung Wechselspannung an,

$$v = v_m \cdot \sin(\omega t),$$
$$V = V_m \cdot \sin(\omega t),$$

so wird in einem bestimmten Zeitpunkt t_0, den Momentanwerten der Spannungen entsprechend, ein bestimmter Ausschlag φ_{mom} zugeordnet sein. Der zeitliche Mittelwert des Ausschlags φ ist gegeben durch $\overline{\varphi} = \mathfrak{M}(\varphi_{\text{mom}})$. Dieser zeitliche Mittelwert wird in der Engel-Pforteschen Arbeit als mittlerer Ausschlag, auf den sich das Instrument einstellt, angesetzt. Um $\overline{\varphi}$ explizite anzugeben, sei bemerkt, daß das zu berechnende unbestimmte Integral die Gestalt

$$\Phi(t) = \int \frac{\alpha \sin^2(\omega t)\, \mathrm{d}t}{\beta - \gamma \sin^2(\omega t)}$$

hat, für das man nach einiger Rechnung

$$\Phi(t) = \frac{\alpha \sqrt{\beta}}{\omega \gamma \sqrt{\beta - \gamma}} \operatorname{arc\,tg}\left\{\sqrt{\frac{\beta - \gamma}{\beta}} \operatorname{tg}(\omega t)\right\} - \frac{\alpha}{\gamma} t$$

erhält. Wegen $T = \frac{2\pi}{\omega}$ hat man

$$[\Phi(t)]_0^T = \frac{\alpha \sqrt{\beta}}{\omega \gamma \sqrt{\beta - \gamma}} \cdot 2\pi - \frac{2\pi\alpha}{\gamma \omega},$$

also

$$\frac{1}{T} \int_0^T \varphi_{\text{mom}}\, \mathrm{d}t = \frac{\alpha}{\gamma}\left[\sqrt{\frac{\beta}{\beta - \gamma}} - 1\right];$$

demnach hat man endgültig für $\overline{\varphi}$ den Wert:

$$\mathfrak{M}(\varphi) = \frac{2 D a v_m}{\frac{1}{2} b V_m} \cdot \left[\sqrt{\frac{R_0}{R_0 - \frac{1}{2} b V_m^2}} - 1\right]. \tag{3}$$

Für $V_m^2 \to \frac{2 R_0}{b}$ geht $\overline{\varphi}$ gegen ∞, d. h. es tritt Labilisierung ein. Beiläufig sei noch folgendes bemerkt: Daß sich die Labilisierung bei $V_m^2 \to \frac{2 R_0}{b}$

einstellen müßte, erkennt man auch schon, ohne die Berechnung des Integrals durchzuführen. Der Integrand $\frac{\alpha \sin^2(\omega t)}{\beta - \gamma \sin^2(\omega t)}$ wird nämlich unendlich, wenn $\beta - \gamma \sin^2(\omega t) = 0$ ist, d. h. wenn $\sin(\omega t) = \pm \sqrt{\frac{\beta}{\gamma}}$, also $t = \frac{1}{\omega} \arcsin \sqrt{\frac{\beta}{\gamma}}$ ist. Es muß also $\beta \leqq \gamma$ sein, damit der Nenner des Integranden verschwinden kann, weil $\sin^2(\omega t) \leqq 1$ ist. Tritt dieser Fall ein, dann liegt ein uneigentliches Integral vor und die Anwendung der Sätze über uneigentliche Integrale ergibt, daß in dem hier vorliegenden Falle ein endlicher Wert des uneigentlichen Integrals $\mathfrak{M}(\varphi)$ nicht vorhanden ist; für $\beta \leqq \gamma$, d. h. für $\frac{2R_0}{b} \leqq V_m^2$ ist also $\mathfrak{M}(\varphi) = \overline{\varphi} = \infty$.

b) Beim Übergang zu höheren Frequenzen ist im allgemeinen die Voraussetzung der Gleichphasigkeit der Duanten- und Nadelspannung (bezogen auf den Erdungspunkt) nicht erfüllt. Wir machen dementsprechend den allgemeinen Ansatz:

$$v_i = v_{mi} \cdot \sin(\omega t + \delta_i) \quad (i = 1, 2, 3),$$

wobei Index 1 und 2 sich auf die Duanten und 3 auf die Nadel beziehen; ferner sei mit Engel und Pforte übereinstimmend $|v_1| = |v_2|$ vorausgesetzt. Die in der genannten Arbeit nur angedeuteten Beziehungen, die bei Benutzung des Elektrometers zu Wechselspannungsmessungen bei höheren Frequenzen unter der gemachten Voraussetzung auftreten, sollen nun genau berechnet werden. Wir bestimmen zunächst $\overline{\varphi} = \mathfrak{M}(\varphi)$ bei höheren Frequenzen, ohne von der Voraussetzung $|v_1| = |v_2|$ Gebrauch zu machen. Wenn $v_1 = v_{m1} \sin(\omega t + \delta_1)$ und $v_2 = v_{m2} \cdot \sin(\omega t + \delta_2)$ die Duantenspannungen sind, dann kann man die Duantenspannungsdifferenz $V = v_1 - v_2$ darstellen in der Form $V = W \cdot \sin(\omega t + \varepsilon)$.

Der zeitliche Mittelwert $\overline{\varphi} = \mathfrak{M}(\varphi)$ liefert dann ein Integral der Gestalt:

$$\mathfrak{M}(\varphi) = \frac{1}{T} \int_0^T \frac{a' \sin(\omega t + \varepsilon) \sin(\omega t + \delta_3)}{b' - c' \cdot \sin^2(\omega t + \varepsilon)} \, dt = \frac{1}{T} [J(t)]_0^T,$$

und zwar erhält man für das Integral $J(t)$ die Funktion:

$$J(t) = a' \cos(\delta_3 - \varepsilon) \left\{ \frac{\sqrt{b'}}{\omega c' \sqrt{b' - c'}} \operatorname{arc\,tg} \left[\sqrt{\frac{b' - c'}{b'}} \operatorname{tg}(\omega t) \right] - \frac{t}{c'} \right\}$$
$$- \frac{a' \sin(\delta_3 - \varepsilon)}{2 \omega c'} \cdot \ln [b' - c' \cdot \sin^2(\omega t + \varepsilon)].$$

Demgemäß ergibt sich

$$\mathfrak{M}(\varphi) = \frac{a'}{c'} \cos(\delta_3 - \varepsilon) \left\{ \frac{\sqrt{b'}}{\sqrt{b' - c'}} - 1 \right\};$$

das logarithmische Glied hebt sich bei Einsetzen der Integrationsgrenzen heraus.

Die Voraussetzung $|v_1| = |v_2|$ ist gleichbedeutend damit, daß $\delta_2 = \pi + \delta_1$ bzw. $\delta_1 = \delta_2$ ist. Für V erhält man dann

$$V = (v_{m1} + v_{m2}) \sin(\omega t + \delta_1).$$

Im allgemeinen Falle war $V = W \sin(\omega t + \varepsilon)$ gesetzt, es ist also

$$W = v_{m1} + v_{m2}, \quad \varepsilon = \delta_1;$$

ferner ist

$$a' = 2 D a W v_{m3}, \quad b' = R_0, \quad c' = \tfrac{1}{2} b W^2,$$

also

$$\mathfrak{M}(\varphi) = \frac{4 D a \cos(\delta_3 - \delta_1) v_{m3}}{b W} \cdot \left\{ \frac{\sqrt{R_0}}{\sqrt{R_0 - \tfrac{1}{2} b W^2}} - 1 \right\}.$$

Ist $|v_1| = |v_2|$ und $\delta_2 = \pi + \delta_1$, dann ist $W = v_{m1} + v_{m2} = 2 v_{m1}$, also hat man das Endergebnis:

$$\mathfrak{M}(\varphi) = \frac{2 a D \cos(\delta_3 - \delta_1)}{b v_{m1}} \cdot v_{m_3} \cdot \left\{ \sqrt{\frac{R_0}{R_0 - 2 b v_{m1}^2}} - 1 \right\}. \qquad (4)$$

Damit sind die Ausschläge des Elektrometers berechnet nach dem Ansatz $\overline{\varphi} = \mathfrak{M}(\varphi)$, wobei dieser Ansatz durch die Überlegung gerechtfertigt ist, daß $\overline{\varphi}$ der zeitliche Mittelwert der Momentanausschläge φ_{mom} ist.

Aus den Formeln (3) und (4) ergeben sich Scheitelspannungen, für die Labilisierung eintreten müßte; in Wirklichkeit weichen die Labilisierungsspannungen von den nach dem Ansatz $\mathfrak{M}(\varphi) = \overline{\varphi}$ errechneten jedoch ganz wesentlich ab. Der zeitliche Mittelwert der Momentanausschläge φ_{mom} ist also mit dem Elektrometerausschlag nicht identisch.

In sinngemäßer Übertragung der Überlegungen, die Orlich[1]) bei seinen Untersuchungen über das Verhalten des Quadrantenelektrometers gegenüber Wechselspannungen angestellt hat (vgl. Literaturangabe), geht man folgendermaßen vor:

Ausgangspunkt ist die fundamentale Formel von G. Hoffmann, die den Ausschlag des Duantenelektrometers bei Gleichspannung angibt. Es wird jedoch nicht φ_{mom} integriert, also nicht der zeitliche Mittelwert der Momentanausschläge gebildet, sondern man setzt an Stelle der Produkte

[1]) E. Orlich, Elektrot. ZS. **30**, 435, 466, 1909.

zweier Spannungen deren zeitlichen Mittelwert, d. h. $V_1 V_2$ ist zu ersetzen durch $\mathfrak{M}(V_1 V_2) = \frac{1}{T}\int_0^T \bar{v}_1 \bar{v}_2 \,\mathrm{d}t$, wenn $\bar{v}_1$ und $\bar{v}_2$ die Momentanwerte der auftretenden Spannungen bedeuten[1]). Man braucht sich ja nur vor Augen zu halten, daß die Größe der Direktionskraft für die Nadel durch die Effektivspannungen bestimmt sein wird. Wird der Elektrometerausschlag mit φ^* bezeichnet, so hat man einfach den Ansatz:

$$\varphi^* = \frac{2 D a \,\mathfrak{M}(V v)}{R_0 - \frac{1}{2} b \,\mathfrak{M}(V^2)}. \tag{5}$$

c) Auswertung von (5) bei niederen Frequenzen. Bei niederen Frequenzen gilt:

$$v = v_m \cdot \sin(\omega t) \quad \text{(Nadelspannung)},$$
$$V = V_m \cdot \sin(\omega t) \quad \text{(Duantenspannung)}.$$

Es ist also $\mathfrak{M}(V v) = \frac{V_m \cdot v_m}{2}$, $\mathfrak{M}(V^2) = \frac{1}{2} V_m^2$, daher

$$\varphi^* = \frac{2 D a V_m \cdot v_m}{2 R_0 - \frac{1}{2} b V_m^2}, \tag{6}$$

und weil die Scheitelspannung $V_m = \sqrt{2}\, V_{\mathrm{eff}}$ ist, folgt:

$$\varphi^* = \frac{4 D a V_{\mathrm{eff}} \cdot v_{\mathrm{eff}}}{2 R_0 - b V_{\mathrm{eff}}^2}. \tag{7}$$

Hiernach tritt Labilisierung ein, wenn $V_{\mathrm{eff}}^2 = \frac{2 R_0}{b}$ ist. Dieses Resultat ist in bester Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen.

d) Auswertung von (5) bei höheren Frequenzen. In diesem Falle haben wir:

$$v_i = v_{m\,i} \cdot \sin(\omega t + \delta_i), \qquad i = 1, 2, 3.$$

$$V = v_1 - v_2 = W \cdot \sin(\omega t + \varepsilon) \text{ mit } W = 2 v_{m\,1} \text{ und } \varepsilon = \delta_1,$$

also

$$\varphi^* = \frac{2 a D W v_{m\,3} \cdot \frac{1}{T}\int_0^T \sin(\omega t + \varepsilon)\sin(\omega t + \delta_3)\cdot \mathrm{d}t}{R_0 - \frac{1}{2} b W^2 \cdot \frac{1}{T}\int_0^T \sin^2(\omega t + \varepsilon)\,\mathrm{d}t};$$

[1]) Vgl. W. Jaeger, Elektr. Meßtechnik 1917, S. 170.

wegen

$$\frac{1}{T}\int_0^T \sin(\omega t + \varepsilon)\cdot\sin(\omega t + \delta_3)\,\mathrm{d}t$$

$$= \frac{1}{2T}\int_0^T \{\cos(\varepsilon - \delta_3) - \cos(2\omega t + \varepsilon + \delta_3)\}\,\mathrm{d}t = \tfrac{1}{2}\cos(\varepsilon - \delta_3)$$

erhalten wir dann:

$$\varphi^* = \frac{2D\cdot a\cdot\cos(\delta_1 - \delta_3)\,v_{m1}\cdot v_{m2}}{R_0 - b\,r_{m1}^2},$$

und nach Einführung der Effektiv- statt der Scheitelspannungen:

$$\varphi^* = \frac{4aD\cos(\delta_1 - \delta_3)\,v_{1\,\mathrm{eff}}\cdot v_{3\,\mathrm{eff}}}{R_0 - 2b\,v_{1\,\mathrm{eff}}^2}. \tag{8}$$

Man ersieht hieraus, daß bei hohen Frequenzen sich der Ausschlag $\varphi^* = 0$ einstellen kann, ohne daß $v_{3\,\mathrm{eff}}$ bzw. $v_{1\,\mathrm{eff}}$ selbst Null sind, nämlich dann, wenn $\cos(\delta_1 - \delta_3) = 0$, also $\delta_1 = \frac{\pi}{2} + \delta_3$ oder auch $\delta_3 = \delta_1 + \frac{\pi}{2}$ ist.

Auch dieses Resultat steht in vollem Einklang mit dem Experiment, ebenso ist durch den Versuch bestätigt, daß die Vorzeichenänderung, die in φ^* durch den Faktor $\cos(\delta_1 - \delta_3)$ kommen kann, einen Ausschlag des Elektrometers nach beiden Seiten ermöglicht. Wegen des Gültigkeitsbereichs von (7) und (8) und des Versuchsmaterials sei an dieser Stelle schon auf die gleichzeitig in dieser Zeitschrift erschienene Arbeit von G. Michel[1]) hingewiesen. Dort findet sich auch eine eingehende experimentelle Untersuchung eines Falles, der mit dem unter d) behandelten in engstem Zusammenhang steht.

e) Bei den bisherigen Betrachtungen ist immer eine Gesamtduantenspannung V und eine Nadelspannung v vorausgesetzt; dagegen sei jetzt die Nadelspannung dauernd gleich Null. Zur Erläuterung sei das Schaltbild (Fig. 1) gegeben.

Es sei nun zunächst auseinandergesetzt, inwiefern sich bei geerdeten Systemen ein Nadelausschlag einstellen kann (Fig. 2). Führt man der Nadel eine Spannung v zu, die unabhängig ist von der Duantenspannung V, dann ist der verschiebbare Mittelabgriff M in der Mitte des Spannungsteilers w, so daß man dann zu den in allen Arbeiten angegebenen Spannungen V_1 und V_2 kommt, die dann zusammen V ergeben. Wird jetzt die Nadel geerdet und der Abgriff M von der Mitte des Spannungsteilers aus um einen meßbaren Betrag p verschoben, so ergeben sich die zu jedem Duanten gehörigen Spannungen folgendermaßen:

[1]) G. Michel, ZS. f. Phys. **87**, 706, 1934.

Es ist

$$\frac{V_1 + V_2}{2q} = \frac{V_q}{p},$$

also

$$V_q = \frac{p}{2q}(V_1 + V_2) = k(V_1 + V_2).$$

Diese Spannung V_q entspricht dann der eigentlich der Nadel zuzuführenden Spannung, um einen Ausschlag von gleicher Größe zu erhalten. Durch

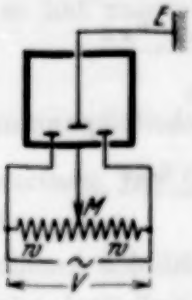


Fig. 1.

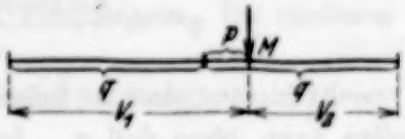


Fig. 2.

den Mittelgriff, der ja geerdet ist, hat man also eine vollkommene Trennung der Gesamtspannung V. Es werde allgemein $V_1 = V_{m1} \sin(\omega t)$

$$V_2 = V_{m2} \sin(\omega t + \delta)$$

gesetzt, falls V_1 und V_2 gegeneinander verschoben sind. Ein Phasenwinkel kann insofern auftreten, als durch irgendwelche Selbstinduktionen oder Kapazitäten die Spannung V_1 gegen V_2 verschoben wird. Damit tritt eine Verringerung der resultierenden Gesamtspannung ein, die sich aus der Addition der beiden Spannungen ergibt. Dies ist wiederum gleichbedeutend mit einer Verringerung des Ausschlags φ^*. Es wäre nun noch zu untersuchen, wie die Spannungen V_1 und V_2 in der allgemeinen Form und die aus der Verschiebung des Abgriffs M aus V_1 und V_2 hergeleitet zu denkende Nadelspannung in die Formel für den Ausschlag φ^* eingehen. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit kann und soll $V_{m1} = V_{m2} = V_m$ gesetzt werden. Es ist dann $V = W \sin(\omega t + \varepsilon)$ zu setzen, wobei nun

$$W = V_m \cdot \sqrt{2(1 + \cos\delta)}$$

und

$$\operatorname{tg}\varepsilon = \frac{\sin\delta}{1 + \cos\delta}$$

ist. Hieraus folgt zunächst:

1. Wenn Gleichphasigkeit herrscht, also $\delta = 0$ ist, dann hat man $W = 2V_m$ und $\varepsilon = 0$.

2. Bei Phasenverschiebung δ hat man verminderte resultierende Gesamtspannung. Ist $\delta = 180^0$, dann wird $W = 0$, d. h. $V = 0$, also schließlich $\varphi = 0$.

In $\varphi^* = \frac{2 D a \mathfrak{R}(V v)}{R_0 - \frac{1}{2} b \mathfrak{R}(V^2)}$ haben wir

$$V = W \sin(\omega t + 2) \quad \text{und} \quad v = \frac{p}{2q} W \sin(\omega t + \varepsilon) = V_q$$

einzusetzen und erhalten

$$\varphi^* = \frac{D a \cdot \frac{p}{q} \cdot \frac{1}{2} W^2}{R_0 - \frac{1}{4} b W^2} = \frac{D a p (1 + \cos\delta) V_m^2}{q (R_0 - \frac{1}{2} b (1 + \cos\delta) V_m^2)}.$$

In den früheren Formeln für den Ausschlag war die Phasenverschiebung δ_3 (Nadel) unabhängig von δ_1 (Duanten). δ_3 ist nun durch die Duantenspannung bei einer bestimmten Einstellung des Abgriffs M festgelegt und zwar gleich δ_1. Demnach wird jetzt der Faktor $\cos(\delta_1 - \delta_3) = 1$. Daß trotzdem $\varphi^* = 0$ werden kann, wird jetzt durch den Faktor p geregelt. Für $p = 0$ ist $\varphi^* = 0$. Ist $p \neq 0$, so kann $\varphi^* = 0$ werden, nämlich dann, wenn $\delta = \pi$ ist, wie bereits bemerkt wurde. Um Einheitlichkeit in der Bezeichnungsweise zu haben, werde $V_m = \sqrt{2}\, v_{1\,\mathrm{eff}}$ gesetzt und man erhält den eben errechneten Ausschlag endgültig in der Gestalt:

$$\varphi^* = \frac{2 D a p (1 + \cos\delta) v_{1\,\mathrm{eff}}^2}{q (R_0 - b (1 + \cos\delta) v_{1\,\mathrm{eff}}^2)}.$$

Für die zeitlichen Mittelwerte der Momentanausschläge und die Elektrometerausschläge, die mit ersteren ja nicht identisch sind, geben wir zum Schluß als die wesentlichen Ergebnisse der vorhergehenden Ausführungen die folgende Zusammenfassung:

α) Zeitliche Mittelwerte $\bar{\varphi} = \mathfrak{R}(\varphi)$ der Momentanausschläge:

1. $$\bar{\varphi} = \frac{2 D a v_m}{\frac{1}{2} b v_m} \left\{ \sqrt{\frac{R_0}{R_0 - \frac{1}{2} b V_m^2}} - 1 \right\},$$

2. $$\bar{\varphi} = \frac{2 D a v_{m3} \cos(\delta_1 - \delta_3)}{b v_{m1}} \left\{ \sqrt{\frac{R_0}{R_0 - 2 b v_{m1}^2}} - 1 \right\}.$$

β) Elektrometerausschläge:

1. $$\varphi^* = \frac{4 D a V_{\mathrm{eff}} v_{\mathrm{eff}}}{2 R_0 - b V_{\mathrm{eff}}^2},$$

2. $$\varphi^* = \frac{4 D a \cos(\delta_1 - \delta_3) v_{1\,\mathrm{eff}} \cdot v_{3\,\mathrm{eff}}}{R_0 - 2 b v_{1\,\mathrm{eff}}^2},$$

3. $$\varphi^* = \frac{2 D a p (1 + \cos\delta) v_{1\,\mathrm{eff}}^2}{q (R_0 - b (1 + \cos\delta) v_{1\,\mathrm{eff}}^2)}.$$

Herrn Prof. Hoffmann danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit.

Halle, Physikalisches Institut der Universität.

Über die Eigenkräfte der Elementarteilchen. III.

Von **Gregor Wentzel** in Zürich.

(Eingegangen am 18. Dezember 1933.)

Energie und Impuls des elektromagnetischen Feldes werden so definiert, daß ihre zeitlichen Änderungen dem in I und II vorgeschlagenen Kraftansatz entsprechen. Das Feld eines klassischen gleichförmig bewegten Elementarteilchens hat danach die Energie und den Impuls Null.

§ 1. Energie und Impuls des Feldes. In den vorangegangenen Teilen dieser Arbeit[1]) wurde gezeigt, daß der Formalismus der mehrzeitigen Quantenelektrodynamik so präzisiert werden kann, daß die Eigenkraft eines ausdehnungslosen Teilchens keine elektromagnetische Trägheitskraft mehr enthält, d. h. daß die elektromagnetische Masse eines Elementarteilchens Null wird. Es ist evident, daß im Rahmen der so verschärften Theorie die Definitionen von Feldenergie und Feldimpuls nicht ohne weiteres aus der einzeitigen Theorie übernommen werden können; denn wollte man dies tun, so wäre beispielsweise im klassischen Grenzfall die Beschleunigung einer Punktladung mit einer *unendlichen* Änderung des Feldimpulses verbunden, wohingegen der *Teilchen*impuls nach den neuen Ansätzen nur eine *endliche* Änderung erleidet; der Gesamtimpuls von Teilchen und Feld würde demnach nicht konstant sein können. Im folgenden soll nun gezeigt werden, daß es möglich ist, einen Feldimpuls und eine Feldenergie derart zu definieren, daß, in Verbindung mit den in I und II gegebenen Definitionen der Eigenkräfte, die *Erhaltungssätze* gelten.

Wie früher führen wir einen *zeitartigen* Vierervektor $\mathfrak{r}$, τ ($|\mathfrak{r}| < c|\tau|$) als Parameter in unsere Formeln ein:

$$\mathfrak{r} = s\frac{\mathfrak{q}}{\sqrt{1-|\mathfrak{q}|^2}}, \qquad \tau = \pm\frac{s}{c}\frac{1}{\sqrt{1-|\mathfrak{q}|^2}},$$

wo

$$s = \sqrt{(c\tau)^2 - |\mathfrak{r}|^2}, \quad \mathfrak{q} = \frac{\mathfrak{r}}{c|\tau|} \quad (|\mathfrak{q}| < 1),$$

[1]) G. Wentzel, ZS. f. Phys. **86**, 479, 635, 1933.

und definieren (ähnlich wie in II, § 1) eine relativistisch invariante Mittelungsoperation M bezüglich $\mathfrak{r}$, τ, welche auf irgendeine Funktion F dieses zeitartigen Vierervektors anwendbar ist:

$$MF(\mathfrak{r},\tau) = \lim_{q=1}\lim_{s=0}\Big[\int_{|\mathfrak{q}|<q}\frac{dQ}{(1-|\mathfrak{q}|^2)^2}\Big]^{-1} \cdot\int_{|\mathfrak{q}|<q}\frac{dQ}{(1-|\mathfrak{q}|^2)^2}\,\frac{1}{2}\Big\{F\Big(\frac{s\,\mathfrak{q}}{\sqrt{1-|\mathfrak{q}|^2}},+\frac{s/c}{\sqrt{1-|\mathfrak{q}|^2}}\Big) + F\Big(\frac{s\,\mathfrak{q}}{\sqrt{1-|\mathfrak{q}|^2}},-\frac{s/c}{\sqrt{1-|\mathfrak{q}|^2}}\Big)\Big\}; \quad (1)$$

hier ist dQ ein Volumelement des $\mathfrak{q}$-Raumes, welches innerhalb der Kugel vom Radius $q<1$ gelegen ist; der Grenzübergang $s\to 0$, $q\to 1$ ist so auszuführen, daß $\lim|\mathfrak{r}|=0$, $\lim\tau=0$ wird (zuerst $s\to 0$, dann $q\to 1$).

Nun bilden wir eine verallgemeinerte, die Parameter $\mathfrak{r}$, τ enthaltende „Energiedichte" und „Energiestromdichte":

$$\left.\begin{aligned} W_{\mathfrak{r},\tau}(\mathfrak{x},t) &= \frac{1}{8\pi}\{(\mathfrak{E}(\mathfrak{x},t)\cdot\mathfrak{E}(\mathfrak{x}+\mathfrak{r},t+\tau))+(\mathfrak{H}(\mathfrak{x},t)\cdot\mathfrak{H}(\mathfrak{x}+\mathfrak{r},t+\tau))\},\\ \mathfrak{S}_{\mathfrak{r},\tau}(\mathfrak{x},t) &= \frac{c}{8\pi}\{[\mathfrak{E}(\mathfrak{x},t)\cdot\mathfrak{H}(\mathfrak{x}+\mathfrak{r},t+\tau)]+[\mathfrak{E}(\mathfrak{x}+\mathfrak{r},t+\tau)\cdot\mathfrak{H}(\mathfrak{x},t)]\}\cdot\end{aligned}\right| \quad (2)$$

$\mathfrak{E}(\mathfrak{x},t)$ und $\mathfrak{H}(\mathfrak{x},t)$ sind die Operatoren der elektrischen und magnetischen Feldstärken in Abhängigkeit von „Feldort" und „Feldzeit" (im klassischen Grenzfall sind $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ als Funktionen von $\mathfrak{x}$ und t sowie der Teilchenorte $\mathfrak{x}_n$ und der Teilchenzeiten t_n zu betrachten). Die Dichtefunktionen (2) integrieren wir, bei festgehaltenem Vierervektor $\mathfrak{r}$, τ, über den $\mathfrak{x}$-Raum (Volumelement $=dX$), und *nachher* führen wir noch die Mittelungsoperation M bezüglich $\mathfrak{r}$, τ aus:

$$\left.\begin{aligned} E(t) &= M\int dX\, W_{\mathfrak{r},\tau}(\mathfrak{x},t),\\ \mathfrak{G}(t) &= M\int dX\,\frac{1}{c^2}\,\mathfrak{S}_{\mathfrak{r},\tau}(\mathfrak{x},t).\end{aligned}\right| \quad (3)$$

Die Berechtigung, die so erhaltenen Operatoren $E(t)$ und $\mathfrak{G}(t)$ als Energie und Impuls des Feldes zu interpretieren, ergibt sich aus folgendem: Bilden wir die Erwartungswerte von E und $\mathfrak{G}$, und zwar für den Fall, daß alle Partikelzeiten t_n gleich der Feldzeit t gewählt sind, was wir durch Überstreichung andeuten:

$$\overline{F(t,t_1,t_2,\ldots)} = F(t,t,t,\ldots),$$

so gelten für diese Erwartungswerte, wie wir zeigen werden, die Operatorgleichungen:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\overline{E} = -\sum_n \overline{(\dot{\mathfrak{x}}_n \cdot \mathfrak{K}_n)}, \tag{4}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\overline{\mathfrak{G}} = -\sum_n \overline{\mathfrak{K}_n}, \tag{5}$$

wo $\mathfrak{K}_n$ die gemäß II, § 1 definierte Kraft auf das n-te Teilchen ist:

$$\mathfrak{K}_n = e_n \cdot M\left\{\mathfrak{E}(\mathfrak{x}_n + \mathfrak{r}, t_n + \tau) + \frac{1}{c}[\dot{\mathfrak{x}}_n \cdot \mathfrak{H}(\mathfrak{x}_n + \mathfrak{r}, t_n + \tau)]\right\} \tag{6}$$

(d. h. $\mathfrak{K}_n = \langle \mathfrak{K} \rangle_n$ in der Bezeichnung von II, § 1; $\mathfrak{x}_n$ und $\dot{\mathfrak{x}}_n$ bedeuten Ortsvektor und Geschwindigkeitsoperator des n-ten Teilchens). In Verbindung mit den Bewegungsgleichungen der Teilchen stellen die Formeln (4) und (5) in der Tat die Erhaltungssätze für Energie und Impuls dar.

Wir beweisen zunächst die Energiegleichung (4). Zur Berechnung von

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\overline{F} = \overline{\left(\frac{\partial}{\partial t} + \sum_n \frac{\partial}{\partial t_n}\right)F}^{1})$$

hat man die partiellen Ableitungen nach t_n jeweils durch Vertauschung mit dem Hamilton-Operator des n-ten Teilchens zu bilden. Für die Feldstärken gilt [vgl. I, Gleichungen (19)[2]), (18) und (4)]:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t_n} &= e_n\left\{c\,\mathrm{grad} + \dot{\mathfrak{x}}_n \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\right\} D(\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_n, t - t_n), \\ \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t_n} &= e_n[\dot{\mathfrak{x}}_n \cdot \mathrm{grad}]\, D(\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_n, t - t_n); \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

ferner gelten die Maxwell-Gleichungen [vgl. I, Gleichungen (5), (7) und (10)]:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t} - c\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{H} &= -c\,\mathrm{grad}\sum_n e_n D(\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_n, t - t_n), \\ \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t} + c\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{E} &= 0; \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

folglich:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\overline{\mathfrak{E}(\mathfrak{x} + \mathfrak{r}, t + \tau)} - c\,\mathrm{rot}\,\overline{\mathfrak{H}(\mathfrak{x} + \mathfrak{r}, t + \tau)} &= \sum_n e_n \dot{\mathfrak{x}}_n \frac{1}{c}\overline{\frac{\partial D(\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_n + \mathfrak{r}, \tau)}{\partial \tau}}, \\ \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\overline{\mathfrak{H}(\mathfrak{x} + \mathfrak{r}, t + \tau)} + c\,\mathrm{rot}\,\overline{\mathfrak{E}(\mathfrak{x} + \mathfrak{r}, t + \tau)} &= \sum_n e_n \overline{[\dot{\mathfrak{x}}_n \cdot \mathrm{grad}] D(\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_n + \mathfrak{r}, \tau)}. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

[1]) Diese und die folgenden Gleichungen sind als Operatorgleichungen zu verstehen. — [2]) Diese Gleichungen bleiben unverändert gültig, wenn der Hamilton-Operator I, (12) gemäß II, (6) präzisiert wird.

In der Grenze $\tau \to 0$ gehen diese Gleichungen in die gewöhnlichen Maxwellschen Gleichungen über, wie man daraus erkennt, daß

$$\operatorname{grad} D(\mathfrak{x}, 0) = 0 \tag{10}$$

und daß

$$-\frac{1}{4\pi c} \lim_{\tau=0} \frac{\partial D(\mathfrak{x}, \tau)}{\partial \tau} = \delta_3(\mathfrak{x}) \tag{11}$$

die dreidimensionale „Deltafunktion" ist:

$$\int \mathrm{d}X F(\mathfrak{x}) \delta_3(\mathfrak{x}) = F(0).$$

Mit (9), (10) und (11) erhält man für die in (2) definierten Dichtefunktionen die Gleichung:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \bar{W}_{\mathfrak{r},\tau} + \operatorname{div} \bar{\mathfrak{S}}_{\mathfrak{r},\tau} = \frac{1}{8\pi} \sum_n e_n \Big\{ \overline{\big(\mathfrak{E}(\mathfrak{x}+\mathfrak{r}, t+\tau)\cdot \dot{\mathfrak{x}}_n\big)\cdot(-4\pi)\,\delta_3(\mathfrak{x}-\mathfrak{x}_n)}$$

$$+ \overline{\big(\mathfrak{E}(\mathfrak{x},t)\cdot\dot{\mathfrak{x}}_n\big)\cdot\frac{1}{c}\frac{\partial D(\mathfrak{x}-\mathfrak{x}_n+\mathfrak{r},\tau)}{\partial\tau}} + \overline{\big(\mathfrak{H}(\mathfrak{x},t)\cdot[\dot{\mathfrak{x}}_n\cdot\operatorname{grad}]D(\mathfrak{x}-\mathfrak{x}_n+\mathfrak{r},\tau)\big)}\Big\}. \tag{12}$$

Als nächstes haben wir die Integration über den $\mathfrak{x}$-Raum auszuführen. Für jede der homogenen Wellengleichung

$$\Big(\Delta - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\Big) F(\mathfrak{x}, t) = 0 \tag{13}$$

genügende Funktion F gilt:

$$\int \mathrm{d}X F(\mathfrak{x}, t)\Big(-\frac{1}{4\pi c}\Big)\frac{\partial D(\mathfrak{x}-\mathfrak{y}, \tau)}{\partial \tau} = \frac{1}{2}\{F(\mathfrak{y}, t+\tau) + F(\mathfrak{y}, t-\tau)\}; \tag{14}$$

in der Tat beweist man diese Formel leicht für eine ebene Welle

$$F(\mathfrak{x}, t) = e^{i(\mathfrak{k}\mathfrak{x}) - i|\mathfrak{k}|ct}$$

[am einfachsten mit Hilfe des Fourier-Integrals für die D-Funktion, vgl. § 2, Gleichungen (24), (25)]; folglich gilt (14) für beliebige Lösungen der Wellengleichung (13) und insbesondere auch für $\mathfrak{E}(\mathfrak{x}, t)$ und $\mathfrak{H}(\mathfrak{x}, t)$ [vgl. I, Gleichungen (3) und (4)]; daran ändert sich natürlich auch nichts, wenn man beiderseits in (14) t_n durch t ersetzt. Beachtet man noch, daß

$$D(\mathfrak{x}, \tau) + D(\mathfrak{x}, -\tau) = 0$$

ist, so erhält man[1]):

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int \mathrm{d}X \tfrac{1}{2}\{\bar{W}_{\mathfrak{r},\tau} + \bar{W}_{\mathfrak{r},-\tau}\}$$

$$= -\sum_n e_n \overline{\big(\dot{\mathfrak{x}}_n \tfrac{1}{4}\{\mathfrak{E}(\mathfrak{x}_n+\mathfrak{r}, t+\tau) + \mathfrak{E}(\mathfrak{x}_n+\mathfrak{r}, t-\tau)}$$

$$\overline{+\,\mathfrak{E}(\mathfrak{x}_n-\mathfrak{r}, t+\tau) + \mathfrak{E}(\mathfrak{x}_n-\mathfrak{r}, t-\tau)\}\big)}. \tag{15}$$

[1]) Bezüglich der Vertauschbarkeit von zeitlicher Differentiation und räumlicher Integration vgl. I, S. 487, Anm 1.

Schließlich folgt durch Ausführung der Mittelungsoperation M bezüglich des Vierervektors $\mathfrak{r}$, τ:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} M \int \mathrm{d}X \, \overline{W}_{\mathfrak{r},\tau} = -\sum_n e_n \overline{(\dot{\mathfrak{x}}_n \cdot M \mathfrak{E}(\mathfrak{x}_n + \mathfrak{r}, t + \tau))}, \tag{16}$$

womit die Gleichung (4) bewiesen ist[1]).

Zur Ableitung der Impulsgleichung (5) benötigt man außer den Gleichungen (9) noch die Formeln für div $\mathfrak{E}$ und div $\mathfrak{H}$ [vgl. I, Gleichungen (6), (8) und (10)]:

$$\operatorname{div} \mathfrak{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}\sum_n e_n D(\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_n, t - t_n), \qquad \operatorname{div} \mathfrak{H} = 0. \tag{17}$$

Analog zu (12) findet man:

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{c^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\overline{\mathfrak{S}}_{\mathfrak{r},\tau} - \operatorname{div}\overline{T}_{\mathfrak{r},\tau} \\
&= \frac{1}{8\pi}\sum_n e_n \Big\{ \overline{\{\mathfrak{E}(\mathfrak{x}+\mathfrak{r}, t+\tau) + \frac{1}{c}[\dot{\mathfrak{x}}_n \cdot \mathfrak{H}(\mathfrak{x}+\mathfrak{r}, t+\tau)]\} \cdot (-4\pi)\delta_3(\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_n)} \\
&+ \overline{\{\mathfrak{E}(\mathfrak{x}, t) + \frac{1}{c}[\dot{\mathfrak{x}}_n \cdot \mathfrak{H}(\mathfrak{x}, t)]\} \cdot \frac{1}{c}\frac{\partial D(\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_n + \mathfrak{r}, \tau)}{\partial \tau}} \\
&+ \frac{1}{c}\overline{\{\dot{\mathfrak{x}}_n \cdot (\mathfrak{E}(\mathfrak{x}, t) \cdot \operatorname{grad}) - (\dot{\mathfrak{x}}_n \cdot \mathfrak{E}(\mathfrak{x}, t)) \cdot \operatorname{grad}\} D(\mathfrak{x} - \mathfrak{x}_n + \mathfrak{r}, \tau)} \Big\},
\end{aligned} \tag{18}$$

---

[1]) In I, § 4 und 5 sahen wir, daß der Erwartungswert der Lorentz-Kraft am Weltpunkt des n-ten Teilchens, definiert durch den Grenzwert

$$\lim_{\mathfrak{r}=0\ \tau=0} e_n \Big\{ \mathfrak{E}(\mathfrak{x}_n + \mathfrak{r}, t_n + \tau) + \frac{1}{c}[\dot{\mathfrak{x}}_n \cdot \mathfrak{H}(\mathfrak{x}_n + \mathfrak{r}, t_n + \tau)] \Big\},$$

von der Grenzlage des Vierervektors $\mathfrak{r}$, τ unabhängig ist, sofern dieser nur in das Innere des positiven bzw. des negativen Lichtkegels fällt ($c\tau > |\mathfrak{r}|$ bzw. $c\tau < -|\mathfrak{r}|$); das gleiche gilt von der Arbeitsleistung dieser Kraft. Demnach würde es zur Ableitung von (16) bzw. (4) und (5) genügen, wenn man die Mittelungsoperation M, anstatt durch (1), durch

$$M F(\mathfrak{r}, \tau) = \lim_{\substack{\mathfrak{r}=0,\ \tau=0 \\ \left(\frac{c|\tau|}{|\mathfrak{r}|} > 1\right)}} \tfrac{1}{4}\{F(\mathfrak{r}, \tau) + F(\mathfrak{r}, -\tau) + F(-\mathfrak{r}, \tau) + F(-\mathfrak{r}, -\tau)\} \tag{1a}$$

definieren würde. Zweifellos kann man auch in anderen Problemen, wo es sich nur um *Erwartungswerte* von Feldgrößen oder um Aussagen für den *klassischen Grenzfall* ($\hbar = 0$) handelt, die Mittelung (1) durch die einfachere (1a) (mit beliebigem zeitartigem $\mathfrak{r}$, τ) ersetzen, ohne die Allgemeinheit oder die relativistische Invarianz der Ergebnisse zu gefährden. Nichtsdestoweniger gibt es auch Probleme, bei denen zum mindesten noch eine Mittelung über die Richtungen von $\mathfrak{r}$ erforderlich ist (vgl. etwa die Berechnung der Energieeigenwerte des Dirac-Elektrons in II, § 3); wir haben deshalb vorgezogen, von vornherein die relativistisch invariante Mittelungsoperation (1) einzuführen.

wo $\mathfrak{div}\, T_{\mathfrak{r},\tau}$ die vektorielle Divergenz des folgenden verallgemeinerten Spannungstensors ist:

$$\begin{aligned}(T_{\mathfrak{r},\tau}(\mathfrak{x},t))_{ik} = \frac{1}{8\pi}\Big\{&\mathfrak{E}_i(\mathfrak{x},t)\cdot\mathfrak{E}_k(\mathfrak{x}+\mathfrak{r},t+\tau)+\mathfrak{H}_i(\mathfrak{x},t)\cdot\mathfrak{H}_k(\mathfrak{x}+\mathfrak{r},t+\tau)\\&+\mathfrak{E}_k(\mathfrak{x},t)\cdot\mathfrak{E}_i(\mathfrak{x}+\mathfrak{r},t+\tau)+\mathfrak{H}_k(\mathfrak{r},t)\cdot\mathfrak{H}_i(\mathfrak{x}+\mathfrak{r},t+\tau)\\&-\delta_{ik}\{(\mathfrak{E}(\mathfrak{x},t)\cdot\mathfrak{E}(\mathfrak{x}+\mathfrak{r},t+\tau))+(\mathfrak{H}(\mathfrak{x},t)\cdot\mathfrak{H}(\mathfrak{x}+\mathfrak{r},t+\tau))\}\Big\}. \quad (19)\end{aligned}$$

Von (18) gelangt man wie oben durch Integration über den $\mathfrak{x}$-Raum [unter Benutzung von (14)] und durch Ausführung der Mittelung M zur Gleichung (5).

§ 2. Klassischer Grenzfall. Im Limes $\hbar = 0$ sind die Kräfte $\mathfrak{K}_n$ nach I, § 4 endlich, da als Eigenkraft lediglich die Strahlungsdämpfung auftritt; folglich sind nach (4) und (5) die zeitlichen Änderungen von $\overline{E}$ und $\overline{\mathfrak{G}}$ endlich. Wir wollen nun verifizieren, daß auch $\overline{E}$ und $\overline{\mathfrak{G}}$ selbst im klassischen Grenzfall endlich sind.

Zu diesem Zwecke untersuchen wir zunächst ein einzelnes klassisches *kraftfreies* Teilchen ($n = 1$), das wir auf Ruhe transformiert denken wollen, so daß wir

$$\dot{\mathfrak{x}}_1 = 0, \quad \mathfrak{x}_1 = 0 \quad (20)$$

setzen können. Die Feldgleichungen (7), (8) und (17) werden dann durch den folgenden Ansatz befriedigt:

$$\mathfrak{H} = 0, \quad \mathfrak{E}(\mathfrak{x},t) = -e_1 \operatorname{grad} U(\mathfrak{x}, t-t_1), \quad (21)$$

wenn die Funktion U den Differentialgleichungen genügt:

$$\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}U(\mathfrak{x},t) = D(\mathfrak{x},t), \quad (22)$$

$$\Delta U(\mathfrak{x},t) = \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}D(\mathfrak{x},t); \quad (23)$$

diese beiden Gleichungen sind miteinander verträglich, da die D-Funktion eine Lösung der Wellengleichung (13) ist. Nach dem Vorgang von Jordan und Pauli[1]) definieren wir die singuläre D-Funktion als Limes einer Folge von stetigen differenzierbaren Funktionen D_k:

$$D(\mathfrak{x},t) = \lim_{k=\infty} D_k(\mathfrak{x},t), \quad (24)$$

$$D_k(\mathfrak{x},t) = \frac{1}{2\pi^2}\int_{|\mathfrak{k}|<k} \mathrm{d}K \frac{1}{|\mathfrak{k}|}\sin\{(\mathfrak{k}\,\mathfrak{x}) - |\mathfrak{k}|\,c\,t\}; \quad (25)$$

[1]) P. Jordan u. W. Pauli, ZS. f. Phys. **47**, 151, 1928, § 2.

hier soll das Integral über den $\mathfrak{k}$-Raum (Volumelement $= \mathrm{d}K$) über das Innere einer Kugel erstreckt werden, deren endlicher Radius k schrittweise gegen ∞ wächst. Dabei ist die Meinung stets die, daß in allen Differentialgleichungen zunächst D durch D_k (mit endlichem k) ersetzt und erst in den Lösungen der Grenzübergang $k \to \infty$ vollzogen werden soll[1]). Substituieren wir demgemäß in (22) und (23) D_k für D, so lautet die einzige reguläre Lösung dieser Gleichungen:

$$U_k(\mathfrak{x}, t) = \frac{1}{2\pi^2} \int\limits_{|\mathfrak{k}|<k} \mathrm{d}K \frac{1}{|\mathfrak{k}|^2} \cos\{(\mathfrak{k}\,\mathfrak{x}) - |\mathfrak{k}|\,c\,t\}$$

$$= \frac{1}{\pi|\mathfrak{x}|} \int\limits_0^k \frac{\mathrm{d}|\mathfrak{k}|}{|\mathfrak{k}|} \{\sin|\mathfrak{k}|(|\mathfrak{x}| - c\,t) + \sin|\mathfrak{k}|(|\mathfrak{x}| + c\,t)\}; \quad (26)$$

im Limes $k = \infty$ entsteht hieraus die bei $ct = \pm|\mathfrak{x}|$ unstetige Funktion U[2]):

$$\lim_{k=\infty} U_k(\mathfrak{x}, t) = U(\mathfrak{x}, t) = \begin{cases} \frac{1}{|\mathfrak{x}|} & \text{für } c|t| < |\mathfrak{x}|, \\ 0 & \text{„ } c|t| > |\mathfrak{x}|. \end{cases} \quad (27)$$

Gehen wir nun mit dem Ansatz (21) in die Dichtefunktion $W_{\mathfrak{r},\tau}$ (2) ein, und zwar vorerst mit endlichem k, so erhalten wir für $t_1 = t$:

$$\overline{W}_{\mathfrak{r},\tau,k} = \frac{e_1^2}{8\pi}(\mathrm{grad}\, U_k(\mathfrak{x}, 0) \cdot \mathrm{grad}\, U_k(\mathfrak{x} + \mathfrak{r}, \tau)), \quad (28)$$

und für das Integral über den $\mathfrak{x}$-Raum, mit Hilfe des Greenschen Satzes:

$$\int \mathrm{d}X\, \overline{W}_{\mathfrak{r},\tau,k} = -\frac{e_1^2}{8\pi} \int \mathrm{d}X\, \Delta U_k(\mathfrak{x}, 0) \cdot U_k(\mathfrak{x} + \mathfrak{r}, \tau). \quad (29)$$

Hier dürfen wir jetzt den Grenzübergang $k \to \infty$ vollziehen; da nach (23), (24) und (11)

$$\lim_{k=\infty} \Delta U_k(\mathfrak{x}, 0) = \lim_{k=\infty} \lim_{t=0} \frac{1}{c} \frac{\partial D_k(\mathfrak{x}, t)}{\partial t} = -4\pi\,\delta_3(\mathfrak{x})$$

ist, so ergibt sich im Limes $k = \infty$:

$$\int \mathrm{d}X\, \overline{W}_{\mathfrak{r},\tau} = \tfrac{1}{2} e_1^2 \cdot U(\mathfrak{r}, \tau);$$

oder schließlich nach (27), da ja der Vierervektor $\mathfrak{r}, \tau$ unter allen Umständen zeitartig zu wählen ist:

$$\int \mathrm{d}X\, \overline{W}_{\mathfrak{r},\tau} = 0. \quad (30)$$

---

[1]) Nachher ist dann noch die Mittelungsoperation M bzw. der Grenzübergang $\mathfrak{r} \to 0$, $\tau \to 0$ auszuführen. — [2]) Dieselbe Funktion U begegnete uns schon in II, § 2; vgl. die dortigen Formeln (13) bis (16).

Die gemäß (3) definierte *Energie des von einem ruhenden Elementarteilchen erzeugten Feldes ist also Null für* $t_1 = t$. Natürlich verschwinden $\overline{E}$ und $\overline{\mathfrak{G}}$ dann auch für ein gleichförmig bewegtes Teilchen ($\dot{\mathfrak{x}}_1 = \text{const}$).

Lassen wir nun unser Teilchen gegen ein Kraftfeld anlaufen, so bleiben die Größen $\overline{E}$ und $\overline{\mathfrak{G}}$, da sie sich gemäß (4) und (5) ändern, dauernd endlich. Dasselbe gilt offenbar, wenn mehrere Teilchen, aus dem Unendlichen kommend, sich begegnen. Jedes klassische System besitzt demnach, sofern es aus anfänglich kraftfreien Elementarteilchen entstanden gedacht werden kann, eine *endliche Feldenergie* $\overline{E}$ und einen *endlichen Feldimpuls* $\overline{\mathfrak{G}}$.

Dieses Ergebnis erscheint zunächst paradox, wenn man darauf achtet, wie sich die Integrale E und $\mathfrak{G}$ (3) aus den Beiträgen der einzelnen Raumelemente $\mathrm{d}X$ zusammensetzen. Denn die Beiträge solcher Raumelemente, die nicht auf den Lichtkegel eines Teilchens fallen, sind offensichtlich

$$\mathrm{d}X \cdot M W_{\mathfrak{r},\tau} = \mathrm{d}X \cdot W_{0,0} = \mathrm{d}X \cdot \frac{1}{8\pi}\{|\mathfrak{E}|^2 + |\mathfrak{H}|^2\}$$

bzw.

$$\mathrm{d}X \cdot M \frac{1}{c^2}\mathfrak{S}_{\mathfrak{r},\tau} = \mathrm{d}X \cdot \frac{1}{c^2}\mathfrak{S}_{0,0} = \mathrm{d}X \cdot \frac{1}{4\pi c}[\mathfrak{E}\cdot\mathfrak{H}];$$

setzen wir speziell alle $t_n = t$, so heißt dies, daß alle Raumelemente, welche kein Teilchen enthalten, zu $\overline{E}$ und $\overline{\mathfrak{G}}$ genau diejenigen Beiträge liefern, welche der Energie- und Impulsdichte der *einzeitigen* Theorie entsprechen. Trotzdem haben die Raum*integrale* $\overline{E}$ und $\overline{\mathfrak{G}}$ andere Werte als Gesamtenergie und Gesamtimpuls des Feldes in der einzeitigen Theorie! Man könnte sich dies etwa so vorstellen, daß die Beiträge der infinitesimalen Umgebungen der Teilchen die Beiträge des Außenraums weitgehend (im statischen Falle sogar vollständig) kompensieren. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß die Ergebnisse der obigen Rechnungen wesentlich dem Umstand zu verdanken sind, daß gemäß den Definitionsgleichungen (3) die räumlichen Integrationen immer *vor* der Mittelungsoperation M, also auch *vor* dem Grenzübergang zu $\mathfrak{r} = 0$, $\tau = 0$ ausgeführt werden müssen; die Grenzwerte $\overline{E}$ und $\overline{\mathfrak{G}}$ selbst sind eben keineswegs als Raumintegrale über klassische Dichtefunktionen darstellbar. Aus diesem Grunde dürfte es in der hier vorgeschlagenen Fassung der Theorie kaum sinnvoll sein, von einer „Dichte" der Energie oder des Impulses zu sprechen; man wird vielmehr konsequenterweise auf die Vorstellung einer räumlichen Verteilung der energetischen Feldgrößen verzichten und sich mit der Einsicht begnügen, daß die Bewegungs- und Feldgleichungen überhaupt Energie- und Impulsintegrale besitzen.

Die Sichtbarmachung stehender Ultraschallwellen in Flüssigkeiten und eine neue Methode zur Bestimmung der Ultraschallgeschwindigkeit.

Von **Ch. Bachem, E. Hiedemann** und **H. R. Asbach** in Köln.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Dezember 1933.)

Die Wellenfronten von stehenden Ultraschallwellen werden nach einer neuen Methode auf Grund der verschiedenen Lichtdurchlässigkeit längs der Schallrichtung unmittelbar beobachtet. Die Messung des Abstandes der Wellenfronten ermöglicht eine neue, besonders einfache Messung der Ultraschallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten.

Zur Sichtbarmachung stehender Ultraschallwellen in Flüssigkeiten haben R. W. Boyle und seine Mitarbeiter zwei Methoden entwickelt. Boyle und Lehmann[1]) benutzten die Blasenbildung, welche bei genügend großen Ultraschallenergien eintritt. Die Luftblasen sammeln sich in den Knotenpunkten der stehenden Wellen an und steigen dort auf, wodurch der Verlauf der Knotenlinien sichtbar wird. Boyle, Lehmann und Reid[2]) entwickelten später eine viel geeignetere „Staubfigurenmethode": Kleine, nicht zu schwere Staubteilchen — Koksstaub — werden auf die Flüssigkeitsoberfläche gestreut. Steht die strahlende Fläche des Ultraschallgenerators senkrecht zur Oberfläche der Flüssigkeit, so werden die Staubteilchen beim langsamen Sinken durch den Schalldruck vorwärtsgetrieben. Dabei wird die Mehrzahl dieser Staubteilchen sich in den Knotenstellen sammeln. Fängt man die Staubteilchen auf einer horizontalen Platte auf, so setzen sich die Staubpartikel in bestimmten Linien darauf ab, welche die Spuren der Flächen minimaler Schallintensität auf der Platte sind. Mit dieser Methode konnten Boyle und seine Mitarbeiter eine große Zahl wichtiger Untersuchungen ausführen. Die Methode ist aber erstens keine unmittelbare und hat außerdem eine Reihe experimenteller Nachteile, u. a. denjenigen, daß sie bei sehr kleinen Wellenlängen nicht mehr anwendbar ist.

Die Methode, über die hier kurz berichtet werden soll, läßt sich erstens noch bei mikroskopisch kleinen Ultraschallwellenlängen anwenden und ist zweitens gänzlich unmittelbar: Eine stehende Ultraschallwelle in einer Flüssigkeit bewirkt — wenn man von den sekundären Effekten absieht — eine örtlich periodische Verteilung von Stellen konstanter Dichte, den Knotenpunkten, und Stellen maximaler Dichteschwankung, den Schwin-

[1]) R. W. Boyle u. J. F. Lehmann, Report Canad. Res. Counc. May 1933. — [2]) R. W. Boyle, J. F. Lehmann u. C. D. Reid, Trans. Roy. Soc. Canada **19**, 167, 1925.

gungsbäuchen, längs der Schallrichtung. Das bedeutet aber, daß die Lichtdurchlässigkeit längs der Welle veränderlich ist und daß Maxima der Lichtintensität in Abständen von einer halben Wellenlänge auftreten müssen.

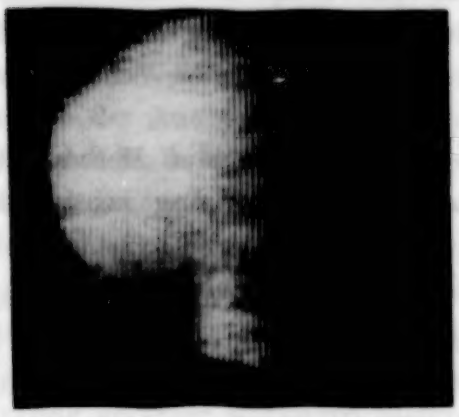


Fig. 1.
Stehende ebene Ultraschallwellen.

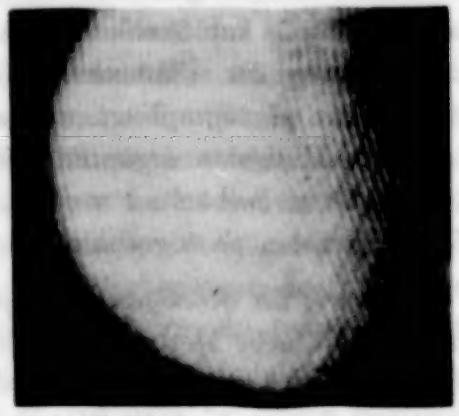


Fig. 2.
Stehende Ultraschallwellen vor einem Konvexspiegel.

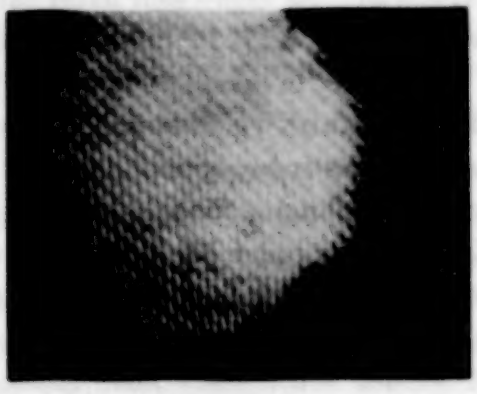


Fig. 3.
Stehende Ultraschallwellen vor einem geneigten ebenen Spiegel. Kreuzgitterstruktur.

Bei einer stehenden ebenen Welle sollte man daher erwarten, daß bei Betrachtung senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung mittels einer Schlieren-Anordnung abwechselnd dunkle und helle Streifen zu beobachten sein müßten. Das ist auch tatsächlich der Fall.

Es seien hier einige Mikrophotogramme von Ultraschallwellen wiedergegeben, die bei einer Frequenz von 4500 Kilohertz aufgenommen wurden.

Fig. 1 zeigt eine stehende ebene Welle.

Fig. 2 zeigt eine stehende Welle, welche sich vor einem Konvexspiegel ausgebildet hat.

Fig. 3 zeigt die stehende Welle vor einem ebenen, um 45° gegen die primäre Fortpflanzungsrichtung geneigten Spiegel. Die Kreuzgitterstruktur des Schallfeldes tritt einwandfrei hervor.

Diese Abbildungen sind ein Gegenstück zu den kürzlich von uns[1]) an dieser Stelle veröffentlichten Abbildungen. Wir benutzten damals die Gitterwirkung der Ultraschallwellen[2]), während jetzt das Schallwellengitter selbst photographiert wurde.

Beide Methoden ergänzen sich, da mittels der direkten Methode die Wellenfronten beobachtet werden, mittels der Gitterwirkung dagegen die Wellennormalen photographiert werden können.

Messung der Schallgeschwindigkeit. Unsere Methode erlaubt eine neue und sehr einfache Methode zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten. Der Abstand von zwei hellen oder von zwei dunklen Streifen ist gleich einer halben Wellenlänge. Es ist also nur dieser Abstand und die Frequenz des Ultraschallgenerators zu messen. In einer vorläufigen Messung maßen wir die Streifenabstände mittels eines gewöhnlichen Mikroskops mit Okularmikrometer. Es ergab sich dabei für die Schallgeschwindigkeit in Xylol der Wert von $1{,}25 \cdot 10^5$ cm/sec. Dieser Wert ist in Anbetracht der rohen Meßweise in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem neuerdings von L. Bergmann[3]) gemessenen Wert von $1{,}288 \cdot 10^5$ cm/sec und in noch besserer Übereinstimmung mit dem aus adiabatischer Kompressibilität und Dichte berechneten Wert von $1{,}253 \cdot 10^5$ cm/sec. Durch Benutzung eines Komparators oder ähnlicher Einrichtungen läßt sich natürlich die Meßgenauigkeit noch ganz erheblich steigern, worüber später, ebenso wie über Schallfelduntersuchungen mittels der neuen Methode noch ausführlich berichtet werden soll. Diese neue Methode zur Bestimmung der Ultraschallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten dürfte alle anderen an Einfachheit der Ausführung und wahrscheinlich auch an Genauigkeit übertreffen.

Die Gitterkonstante des direkt beobachtbaren Streifengitters der stehenden Welle ist gleich einer halben Ultraschallwellenlänge. Hieraus darf man aber nicht etwa entnehmen, daß die Gitterkonstante des Ultraschallwellengitters für die Beugung von Licht an Ultraschallwellen nach Debye-Sears und Lucas-Biquard ebenfalls gleich der halben Ultraschallwellenlänge sei. Für die Gitter*wirkung* ist nur der *momentane* optische

---

[1]) E. Hiedemann u. H. R. Asbach, ZS. f. Phys. **87**, 442, 1934. — [2]) Siehe P. Debye u. F. W. Sears, Proc. Nat. Acad. **18**, 409, 1932; R. Lucas u. P. Biquard, Journ. de phys. et le Rad. **3**, 464, 1932; R. Bär u. Edgar Meyer, Phys. ZS. **34**, 393, 1933. — [3]) L. Bergmann, ebenda **34**, 761, 1933.

Zustand der Flüssigkeit maßgebend, nicht aber dessen zeitliches Mittel. Die momentanen optischen Eigenschaften der Flüssigkeit sind natürlich periodisch mit der ganzen Wellenlänge. Bei der *Schlieren-Beobachtung* der stehenden Welle muß man dagegen die optischen Eigenschaften der Flüssigkeit im zeitlichen Mittel betrachten und diese sind periodisch mit der halben Wellenlänge. Man kann sich davon leicht überzeugen, wenn man in der Anordnung von Debye und Sears die Gitterwirkung einer stehenden Welle beobachtet. Verhindert man durch ein stark absorbierendes Medium die Ausbildung einer stehenden Welle, so ändert sich das Beugungsbild nicht im geringsten. Berechnet man aus der Schallgeschwindigkeit und dem Abstand der Beugungsspektren die Gitterkonstante des Beugungsgitters, so findet man sowohl für die stehende wie für die fortschreitende Welle eine ganze Ultraschallwellenlänge. Zum Verständnis der Gitterwirkung an einer stehenden Welle trägt es vielleicht bei, wenn man sich überlegt, daß sich das Gitter nach jeder Halbperiode um eine halbe Wellenlänge verschoben hat, in derselben Weise, wie die Kompressions- und Dilatationszustände nach einer Halbperiode miteinander abwechseln. Bei einer fortschreitenden Welle hat man senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung ein sich gleichförmig fortbewegendes Gitter, bei der stehenden Welle ein schwingendes Gitter. Auf den Gittereffekt als solchen hat beides keinen Einfluß.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle dem Leiter der Abteilung, Herrn Prof. Dr. H. Falkenhagen, für sein großes Interesse und einige anregende Diskussionen im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen zu danken. Den Herren K. H. Hoesch und J. Kern sind wir für wertvolle Hilfe zu Dank verpflichtet.

Der Johann-Hamspohn-Stiftung an der Universität Köln sowie der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft verdanken wir die Mittel zur Durchführung dieser Arbeit.

Köln, Abteilung für Elektrolytforschung am Physikalischen Institut der Universität, im Dezember 1933.

Die Sichtbarmachung fortschreitender Ultraschallwellen in Flüssigkeiten mittels eines Hochfrequenzstroboskops und eine neue Methode zur Bestimmung der Ultraschallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten.

Von **Ch. Bachem** in Köln.

(Eingegangen am 24. Dezember 1933.)

Fortschreitende Ultraschallwellen in Flüssigkeiten werden mittels einer Schlieren-Methode und eines Hochfrequenzstroboskops direkt sichtbar gemacht. Die Ultraschallgeschwindigkeit in einer Flüssigkeit wird nach einer neuen Methode gemessen.

Die Sichtbarmachung fortschreitender Ultraschallwellen in Flüssigkeiten ist bisher wohl nur von J. A. Strong[1]) versucht worden. Strong wollte die Kompressions- und Dilatationsstellen mit Hilfe intermittierender Beleuchtung geeigneter Frequenz als Schlieren sichtbar machen. Bei seinen Ergebnissen stößt aber die Auswertung der Schlierenbilder auf Schwierigkeiten.

Nachdem Debye und Sears, sowie Lucas und Biquard gezeigt haben, daß eine von Ultraschallwellen durchsetzte Flüssigkeit als optisches Gitter wirkt, lag es nahe, zu versuchen, dieses optische Gitter nicht nur an seiner Wirkung zu beobachten, sondern auch dieses Gitter selbst sichtbar zu machen. Man kann dazu entweder stehende Wellen benutzen, wie in der vorstehenden Arbeit, oder besser noch fortschreitende Wellen, die stroboskopisch beobachtet werden müssen. Dies ist auf folgende Weise gelungen:

Die von Ultraschallwellen durchsetzte Flüssigkeit wird mittels einer Schlierenanordnung senkrecht zur Schallfortpflanzungsrichtung untersucht. In den Lichtweg sind zwei Nicols und eine Kerr-Zelle in der üblichen Anordnung eingeschaltet, die eine intermittierende Beobachtung ermöglichen. Die Zelle erhält eine angemessene Gleichstromvorspannung und eine Hochfrequenzspannung durch Kopplung an den Ultraschallsender. Die Beleuchtung der Flüssigkeit erfolgt also genau in der Frequenz des Ultraschalls.

In die Flüssigkeit wurde gegenüber und parallel zur strahlenden Fläche des Piezoquarzes eine stark dämpfende Wand eingesetzt, um die Ausbildung stehender Wellen zu verhindern. Die Bildung stehender Wellen wurde dadurch so stark geschwächt, daß sie mittels der Schlieren-Methode

[1]) J. A. Strong, Nature **129**, 59, 203, 1932.

von Bachem, Hiedemann und Asbach nicht mehr sichtbar gemacht werden konnten. Wurde dann die Kerr-Zelle angekoppelt, so zeigen sich sofort helle und dunkle Streifen, deren Abstand genau doppelt so groß war wie der Streifenabstand gleichfrequenter stehender Wellen ohne stroboskopische Beobachtung. Dies ist zu erwarten, da der Streifenabstand bei stehenden Wellen, welche ohne Stroboskop beobachtet werden, abhängig ist von dem zeitlichen Mittel der optischen Eigenschaften der Flüssigkeit, das periodisch mit der halben Wellenlänge ist. Die momentanen optischen Eigenschaften der Flüssigkeit, wie sie die stroboskopische Beobachtung liefert, müssen aber mit der ganzen Wellenlänge periodisch sein. Die stroboskopische Beobachtung muß also einen Streifenabstand gleich der ganzen Wellenlänge liefern. Einen besonders deutlichen Nachweis dafür liefert die Tatsache, daß bei stroboskopischer Beobachtung einer stehenden Welle sich der Streifenabstand gegenüber der direkten Beobachtung verdoppelt. Diese Erscheinung läßt sich durch Ein- und Ausschalten der Kerr-Zelle besonders eindrucksvoll beobachten.

Mittels dieser stroboskopischen Methode läßt sich leicht die Schallgeschwindigkeit einer fortschreitenden Welle durch direkte Messung des Abstandes zweier Wellenfronten bestimmen. Eine orientierende Messung ergab für Xylol den Wert von $1{,}26 \cdot 10^5$ cm/sec, was in bester Übereinstimmung mit den bisherigen Messungen ist. Es ist beabsichtigt, diese Methode zu einer Präzisionsmethode zur Bestimmung der Ultraschallgeschwindigkeiten in Flüssigkeiten auszubauen. Weiterhin sollen nach dieser Methode u. a. Schallfelduntersuchungen bei fortschreitenden Wellen untersucht werden, um eine Reihe von wellentheoretischen Problemen zu klären, die bereits früher von R. W. Boyle[1]) mit der viel schwierigeren und nicht ganz einwandfreien Methode der Ausmessung des Schallfeldes mittels Torsionspendels in Angriff genommen wurden und jetzt ergänzt werden können. Der besondere Vorteil der neuen Methode für diese Gruppe von Untersuchungen ist die Tatsache, daß sie eine Untersuchung des Schallfeldes ermöglicht, ohne dieses zu stören.

Die stroboskopisch gesehenen Streifen erscheinen vorläufig noch etwas unscharf. Wahrscheinlich liegt das daran, daß bei sinusförmiger Spannung an der Kerr-Zelle die Aufhellungsdauer zu groß ist. Für eine Herabsetzung der Aufhellungsdauer hat J. Kern in unserem Institut eine Anordnung entwickelt, über die demnächst in einer Arbeit von Kern über strobo-

[1]) R. W. Boyle, J. F. Lehmann u. C. D. Reid, Trans. Roy. Soc. Canada **19**, 167, 1925.

skopische Untersuchungen von Hochfrequenz-Glimmentladungen berichtet werden wird. Die Anordnung arbeitet folgendermaßen:

Man legt die Sinusspannung an eine Verstärkerröhre mit derartiger negativer Gittervorspannung, daß nur die Spitzen der Sinusspannung in den gekrümmten Teil der Charakteristik hineinreichen. Im Anodenkreis kann man dann eine Spannung abnehmen, die während des größten Teils der Periode Null ist und nur für einen kurzen Teil der Periode eine steile Spitze besitzt. Vorversuche bei niedrigeren Frequenzen zeigten, daß sich auf diese Weise die Aufhellungsdauer auf $^1/_5$ derjenigen bei sinusförmiger Spannung herabsetzen läßt.

Für Feinheiten der Schallfelduntersuchungen wäre es erwünscht, bestimmte Stellen des Schallfeldes in bestimmten Phasen zu beobachten. Auch dieses ist mit dem Kerr-Zellen-Stroboskop möglich. Hierfür soll ebenfalls eine von J. Kern für die stroboskopische Untersuchung hochfrequenter Gasentladungen entwickelte Anordnung benutzt werden. Die Kernsche Anordnung ist folgende: An die Schwingspule des Hochfrequenzgenerators wird der Entladungskreis angekoppelt. Die Ankopplung des Kerr-Zellenkreises geschieht jedoch erst unter Zwischenschaltung eines weiteren Schwingungskreises, bestehend aus Selbstinduktion, Kapazität und Ohmschem Widerstand. Wie eine einfache Überlegung ergibt, kann durch kontinuierliches Verändern der Schaltorgane in diesem Zwischenkreis die Phasendifferenz zwischen der Spannung an der Entladungsröhre und der Spannung an der Kerr-Zelle um 360^0 verschoben werden. Untersuchungen mit einem Elektronenstrahloszillographen bestätigten dies. Es ist auf diese Weise möglich, jeden sehr kleinen Ausschnitt einer Periode des hochfrequenten Vorgangs stroboskopisch zu beobachten.

Herrn Prof. Dr. H. Falkenhagen und Herrn Priv.-Doz. Dr. E. Hiedemann bin ich für ihr großes Interesse an diesen Voruntersuchungen, sowie für manche Ratschläge zu Dank verpflichtet. Den Herren J. Kern und H. R. Asbach möchte ich auch an dieser Stelle für wertvolle experimentelle Hilfe danken.

Die Ausführung der Versuche wurde ermöglicht durch Apparate, welche aus Mitteln der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Johann-Hamspohn-Stiftung an der Universität Köln für die Zwecke einer anderen Untersuchung beschafft worden waren und mir für diese Arbeit zur Verfügung gestellt wurden.

Köln, Abteilung für Elektrolytforschung am Physikalischen Institut der Universität, im Dezember 1933.

Über Sondenmessungen in der positiven Edelgassäule.

Von **K. Sommermeyer** in Greifswald.

(Eingegangen am 27. Dezember 1933.)

Es wird nachgewiesen, daß der von Seeliger und Hirchert gefundene Einfluß der Sondenlänge auf die Steigung der semilogarithmischen Sondencharakteristik in der positiven Edelgassäule sowie die *S*-förmigen Charakteristiken durch die laufenden Schichten der Säule bedingt sind und nicht durch Störungen der Maxwell-Verteilung der Elektronen gedeutet werden können.

Wie Seeliger und Hirchert[1]) gezeigt haben, führen Sondenmessungen in der positiven Edelgassäule zu folgenden Ergebnissen: Bei niederen Gasdrucken erhält man lineare und von der Sondenlänge unabhängige semilogarithmische Charakteristiken. Bei höheren Drucken (und zwar bei Argon früher und ausgeprägter als bei Neon) verlaufen die Geraden, welche man mit langen Sonden erhält, wesentlich steiler als die mit kurzen Sonden gemessenen. Außerdem tritt dann bei höheren Sondenstromwerten ein Knick auf und es ergeben sich *K*-Charakteristiken. Spuren von Verunreinigungen können die Charakteristik weitgehend deformieren und ihr eine *S*-förmige Gestalt geben.

Alle diese Befunde lassen sich als Störungen der Maxwell-Verteilung der Elektronen nur unter sehr künstlichen Annahmen deuten[2]); wahrscheinlicher war deshalb, daß irgendwelche noch unbekannten Fehlerquellen sich hier bemerkbar machen. Es lag nahe, dabei an die Ergebnisse von Pupp[3]) zu denken, nach denen die laufenden Schichten in der positiven Säule beträchtliche periodische Schwankungen der Elektronentemperatur und -konzentration und des Raumpotentials hervorrufen, die statisch gemessenen Werte also nur Mittelwerte darstellen können. Wir haben daher die Messungen von Seeliger und Hirchert unter möglichst weitgehender Variation sämtlicher Bedingungen wiederholt, und es ergaben sich dabei auch wirklich einige Tatsachen, aus welchen man schließen muß, daß der Einfluß der Sondenlänge und die genannten *S*-Charakteristiken im wesentlichen durch diese Schwankungen entstehen.

Es handelt sich vor allem um folgende Beobachtung: a) Die Abhängigkeit der Neigung der Geraden von der Sondenlänge und eine *S*-förmige Charakteristik kann nur auftreten, wenn man das Sondenpotential relativ

---

[1]) R. Seeliger u. R. Hirchert, Ann. d. Phys. **11**, 817, 1931. — [2]) K. Sommermeyer, ebenda **13**, 315, 1932. — [3]) W. Pupp, Phys. ZS. **33**, 844, 1932.

zum Kathodenpotential[1]) mißt, so wie Seeliger und Hirchert vorgingen[2]). b) Bezieht man hingegen das Sondenpotential auf das Anodenpotential, so ist die Neigung der Geraden unabhängig von der Sondenlänge[3]) (benutzt wurden 2 und 30 mm lange Sonden). Außerdem kann nie eine *S*-Kurve festgestellt werden. c) Dabei ergeben sich innerhalb der Meßgenauigkeit die Neigungen bei Messungen relativ zur Anode und zur Kathode bei kurzen Sonden gleich, während sie bei langen Sonden relativ zur Kathode größer als relativ zur Anode sind. Diese Differenz ist in Neon in Übereinstimmung mit Seeliger und Hirchert gering, während sie in Argon bis zu kleinen Drucken herunter sich als beträchtlich erweist.

Eine einfache Möglichkeit, den Zusammenhang dieser Erscheinungen, welche bei stationären Entladungen völlig unerklärlich sein müssen, mit den laufenden Schichten zu beweisen, war durch Untersuchung der Verhältnisse unter Bedingungen gegeben, bei welchen keine laufenden Schichten auftreten. Gewählt wurde 13 mm Hg Argon und 1 Amp. Unter diesen Bedingungen befindet man sich nach Pupp bereits weit außerhalb des Existenzbereiches der laufenden Schichten. Hier konnten nun tatsächlich unter allen Umständen und unabhängig vom Bezugspotential für lange und kurze Sonden die gleichen Werte festgestellt werden.

Wie das Zustandekommen der verschiedenen Neigungen bzw. der *S*-Kurven im einzelnen zu erklären ist, kann natürlich nur aus einer genauen Untersuchung der Eigenschaften der laufenden Schichten hervorgehen. Wahrscheinlich wird dabei eine große Rolle spielen, daß die Schwankungen in den Randpartien andere sind als in der Mitte der Säule und daher bei langen Sonden zu falschen Sondenstrommittelwerten führen können. Sehr wohl verständlich dürfte es sein, daß die Verunreinigungen, da sie ja zur Kathode wandern, nur Störungen im Raum zwischen Sonde und Kathode hervorrufen und daher keine *S*-Kurven auftreten, wenn man das Sondenpotential auf das Anodenpotential bezieht.

---

[1]) Kathode war eine W-Wendel mit Oxydkern, Anode ein Fe-Hohlzylinder. — [2]) Die *K*-Form hingegen findet man sowohl bei Messungen relativ zur Anode wie zur Kathode. Es konnte jedoch einwandfrei festgestellt werden, daß sie nur von der Verschiebung des Raumpotentials infolge der Stromentnahme durch die Sonde herrührt. Alle Einzelheiten liegen hier ganz ähnlich wie bei Wehrli, Helv. Phys. Acta **3**, 180, 1930 (vgl. besonders dort Fig. 7). Wir haben daher entweder die Charakteristiken nur bis zum Knick benutzt oder die Wehrlische Korrektur angewandt. — [3]) R. H. Sloane u. K. G. Emeleus, Phys. Rev. **44**, 333, 1933, haben, angeregt durch die Ergebnisse von Seeliger und Hirchert, den Einfluß einer in der Nähe der Sonde befindlichen nicht durch sie selbst hervorgerufenen Raumladungsschicht auf die Charakteristik untersucht. Offenbar spielt ein solcher Effekt bei 2 mm-Sonden noch keine Rolle.

Was die Absolutwerte der Elektronentemperatur betrifft, so sind die von uns relativ zur Anode gemessenen Werte für Neon praktisch die gleichen, welche Seeliger und Hirchert angegeben haben, nur bei höheren Drucken sind sie etwas größer (bei 10 mm um 1 bis 2 Volt). Bei Argon ist die Differenz beträchtlicher; bei 0,5 mm erhielten wir in Übereinstimmung mit Seeliger und Hirchert ungefähr 2,5 Volt, der Wert nimmt aber innerhalb der Meßgenauigkeit bis zu den höchsten Drucken (17 mm Hg) kaum ab. Diese Unterschiede rühren daher, daß Seeliger und Hirchert die mit langen Sonden gegen Kathode bestimmten Werte ausgewählt haben. Da die gegen Anode gemessenen Werte unabhängig von der Sondenlänge und ungefähr die gleichen sind, wie die mit kurzer Sonde gegen Kathode ermittelten, dürfte es wohl berechtigt sein, ihnen den Vorzug zu geben.

Es ist wohl schwer zu sagen, welche Zuverlässigkeit man den so bestimmten Elektronentemperaturen zubilligen kann. Sie scheinen jedoch trotz der großen Bedenken, welche man gewiß gegen sie vorbringen kann, wenigstens die richtige Größenordnung darzustellen. Hierfür spricht, daß die Messungen, welche frei von den hier fraglichen Fehlerquellen sind, zu den gleichen Resultaten geführt haben. So stimmt die von Seeliger und Hirchert bestimmte Elektronentemperatur bei 1 mm Hg Neon bekanntlich ungefähr mit dem von Kopfermann und Ladenburg[1]) auf optischem Wege erschlossenen Wert überein. Ferner besteht gute Übereinstimmung mit dem von Pupp dynamisch gemessenen mittleren Wert bei 0,8 mm Hg Argon. Endlich schließt der bei Abwesenheit der laufenden Schichten von uns ermittelte Wert sich stetig an die übrigen an, er beträgt nämlich ebensoviel wie die bei gleichem Druck, aber geringer Stromstärke bestimmten.

Herrn Professor Seeliger möchte ich meinen herzlichen Dank aussprechen für zahlreiche Anregungen. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft schulde ich Dank für die Gewährung eines Forschungsstipendiums, der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung für die Stiftung der Edelgase.

Greifswald, Seminar für theoretische Physik.

[1]) H. Kopfermann u. R. Ladenburg, Naturwissensch. **19**, 513, 1931.

Über den Ramaneffekt in Nitrobenzol.

Von **H. F. Hertlein** in Hohenheim bei Stuttgart.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Dezember 1933.)

Der Ramaneffekt von Nitrobenzol wird im Hinblick auf eine Arbeit von Wolfke und Mazur bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Aus der Gleichheit der so erhaltenen Spektren wird der Schluß gezogen, daß der von den obengenannten Verfassern gefundene Umwandlungspunkt zwei Phasen trennt, die sich in bezug auf ihren atomaren Aufbau nicht unterscheiden.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit[1]) haben Wolfke und Mazur die Dielektrizitätskonstante (DEK) von Nitrobenzol, Äthyläther und Schwefelkohlenstoff nach einer Kompensationsmethode untersucht. Sie fanden, außer einer kleinen Unstetigkeit beim Übergang vom festen in den flüssigen Zustand, in der flüssigen Phase unmittelbar nach dem Schmelzpunkt ein mehr oder weniger starkes Anwachsen der DEK zu einem sehr deutlich ausgeprägten Maximum, nach dessen Überschreitung die DEK langsam abnahm. Da auch die Dichtekurve, sowie die Erwärmungskurve bei denselben Temperaturen Unstetigkeiten aufwiesen, schlossen die Verfasser in Analogie zum flüssigen Helium auch bei den oben genannten Substanzen auf einen an dieser Stelle gelegenen Umwandlungspunkt zweier flüssigen Phasen ineinander. Als Umwandlungstemperaturen für die drei untersuchten Substanzen ergaben sich folgende Werte:

Nitrobenzol	9,5° C
Äthyläther	− 105,4° C
Schwefelkohlenstoff	− 90° C

Nun hat jedoch L. Meyer[2]) darauf hingewiesen, daß derartige Umwandlungspunkte bei Substanzen im festen Zustand schon verschiedentlich beobachtet wurden (Halogenwasserstoffe). Nach Pauling[3]) sind diese Umwandlungspunkte durch den Übergang der Gittermoleküle von der Pendelung um eine Gleichgewichtslage zur freien Rotation zu erklären. L. Meyer ist daher der Ansicht, daß es sich bei den oben beobachteten Umwandlungspunkten ganz analog um ein „Auftauen der Rotationsbeweglichkeit im flüssigen Zustandsgebiet" handelt. Daß diese Punkte nicht mit dem Schmelzpunkt zusammenfallen, läßt sich auf einfache Weise durch den Einfluß der Nachbarmoleküle erklären.

Es lag nun nahe, zur Klärung dieser Frage den Ramaneffekt heranzuziehen. Handelt es sich wirklich um einen Übergang zwischen zwei

[1]) M. Wolfke u. I. Mazur, ZS. f. Phys. **74**, 110, 1932. — [2]) L. Meyer, ebenda **75**, 421, 1932. — [3]) L. Pauling, Phys. Rev. **36**, 430, 1930.

Phasen, so ist bei der teilweise sehr starken Änderung der DEK eine tiefgreifende Änderung die Molekülstruktur betreffend zu erwarten, was im Ramanspektrum zum Ausdruck kommen müßte. Handelt es sich jedoch nur um ein Freiwerden von Rotationsfreiheitsgraden, so müßten beide „Phasen" dasselbe Ramanspektrum liefern. Die starke Zunahme der DEK ist dann nach der Debyeschen Theorie der DEK zu erklären.

Experimentelles. Zur Verfügung stand eine Quecksilberdampflampe nach Cooper-Hewitt von etwa 1200 Hefnerkerzen bei einer Länge des Rohres von 126 cm. Das Bestrahlungsrohr hatte demgemäß eine Länge von 108 cm bei einem Durchmesser von 14 mm. Seine dem Spektrographen zugewandte Endfläche war eben geblasen und befand sich ohne Zwischenoptik direkt vor dem Spalt des Spektrographen. Dieser war mit einem Prisma konstanter Ablenkung ausgestattet und hatte ein Öffnungsverhältnis von 1 : 14 bei 75 cm Brennweite. Die Dispersion betrug bei 4916 Å 46,1 Å/mm, entsprechend 189 cm^{-1}, und bei 4358 Å 29,6 Å/mm, entsprechend 143 cm^{-1}. Die Spaltweite betrug 0,025 mm.

Das Bestrahlungsrohr war auf seiner ganzen Länge von einem Wassermantel umgeben. Das Wasser wurde durch eine kleine Zahnradpumpe in Umlauf versetzt. Zur Untersuchung des Ramaneffektes bei verschiedenen Temperaturen konnte es je nach Bedarf gekühlt oder erwärmt werden. Die Temperatur des Wassers wurde während der Aufnahmen in kleinen Zeitabständen beim Eintritt in das Rohr und beim Austritt aus demselben gemessen. Bei genügender Umlaufsgeschwindigkeit des Wassers konnten die Temperaturdifferenzen zwischen beiden Stellen bis auf 0,5° C herabgedrückt und konstant gehalten werden, was für die Zwecke vorliegender Untersuchung völlig ausreichte. Die weiter unten angegebenen Temperaturen sind die Mittelwerte beider Ablesungen.

Blenden, um direktes Licht der Bestrahlungsquelle auszuschalten, wurden nicht verwendet, da, wie eine einfache Überlegung unter Berücksichtigung der Brechungsindizes der durchstrahlten Substanzen zeigt, bei den vorliegenden geometrischen Verhältnissen nur Streulicht auf das Kollimatorobjektiv gelangen konnte. Zur Erhöhung der Lichtstärke war die Lichtquelle in einen Reflektor eingebaut und das Bestrahlungsrohr mit Zinnfolie umhüllt. Die Anordnung war ziemlich lichtstark, so daß trotz der geringen Öffnung eine Belichtungszeit von einer Stunde genügte, um ein ziemlich vollständiges Ramanspektrum zu erhalten. Die Platten wurden mittels eines Zeisskomparators ausgemessen, der 0,001 mm abzulesen gestattete.

Vor der eigentlichen Untersuchung wurde festgestellt, welche Beiträge die einzelnen Längenabschnitte des Bestrahlungsrohres zur Gesamtintensität liefern. Dies ist besonders für längere Röhren wichtig[1]), denn es ist denkbar, daß bei einer für die geometrischen Verhältnisse der Anordnung zu langen Röhre die Beiträge der dem Spalt abgekehrten Rohrteile wegen des immer kleiner werdenden Öffnungswinkels der auf das Kollimatorobjektiv auftreffenden Lichtbündel verschwindend klein werden, so daß man praktisch dieselbe Intensität bei kleinerer Rohrlänge erhalten könnte. Damit entfiele aber auch die Verwendung von Lichtquellen größerer Rohrlänge. Um dies für die vorliegende Anordnung zu untersuchen, wurden die Beiträge des 1., 2., 3. und 4. Viertels der Bestrahlungsröhre gesondert festgestellt.

Wie die Ausschnitte aus den Photometerkurven in Fig. 1 zeigen, sinken zwar die Beiträge der letzten Viertel erwartungsgemäß ab, bleiben aber

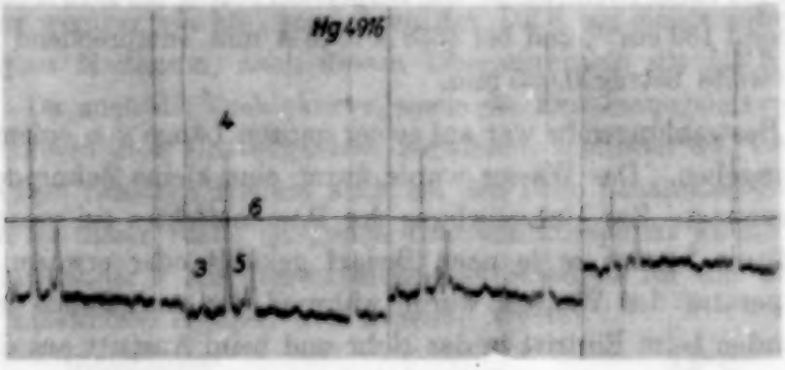


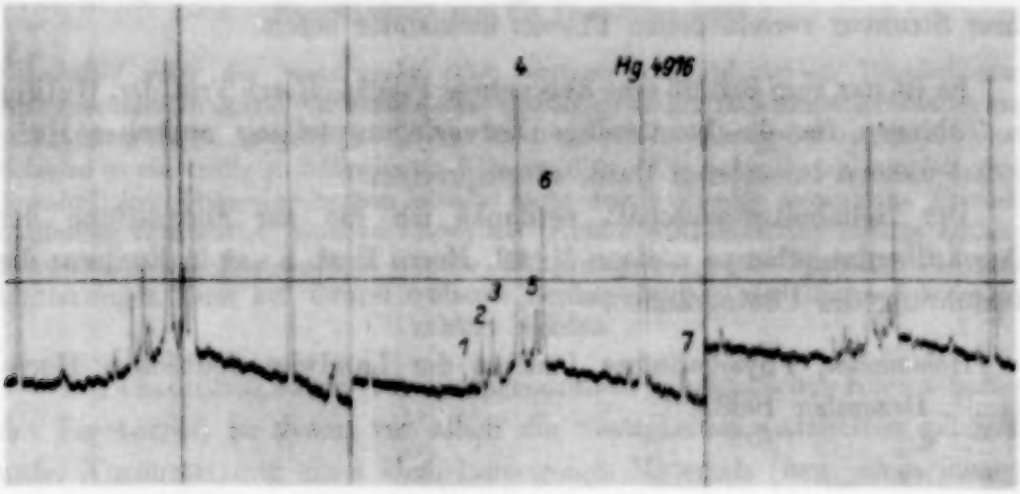
Fig. 1.

noch so erheblich, daß damit die Länge der verwendeten Röhre wohl angebracht erscheint.

Es wurde nun der Ramaneffekt von Nitrobenzol bei 3,5°, 28,2° und 52,3° untersucht. Für die Wahl dieser Substanz war maßgebend, 1. daß die Änderungen der DEK im Umwandlungspunkt besonders stark sind, und 2. daß der Umwandlungspunkt (s. oben) bequem zugänglich liegt. Das verwendete Nitrobenzol wurde von Merck bezogen und im Vakuum destilliert. Während der Bestrahlung trat allmählich eine Gelbfärbung und damit verbunden eine sehr starke Absorption in dem benutzten Wellenlängengebiet auf. Hieraus ergab sich die Notwendigkeit, die Füllung des Bestrahlungsrohres des öfteren zu erneuern. Die im Verhältnis 2:1 aufgenommenen Photometerkurven zeigt Fig. 2. Die Zahlen bedeuten die

[1]) L. S. Ornstein u. J. Rekveld, ZS. f. Phys. **65**, 719, 1930.

laufende Nummer der Ramanlinien in der ersten Spalte der Tabelle 1. Die zweite Spalte dieser Tabelle enthält die vermessenen Ramanfrequenzen und die dritte Spalte die von Kohlrausch in seinem Buch (Der Smekal-Ramaneffekt) angegebenen Mittelwerte. Da das Ramanspektrum von



$t = 3{,}5^0$. $t = 28{,}2^0$. $t = 52{,}3^0$.

Fig. 2.

Nitrobenzol als bekannt vorausgesetzt werden durfte, genügte es, da keine Zuordnungsfragen zu lösen waren, nur die von der Quecksilberlinie 4358,3 Å erregten Ramanlinien zur Untersuchung heranzuziehen. In der Tabelle sind nur die mit genügender Genauigkeit meßbaren Linien enthalten. Aus diesem Grunde fehlt auch eine Linie des bei 52,3° C aufgenommenen Ramanspektrums.

Tabelle der Ramanfrequenzen.

Lfde. Nr.	$\Delta\nu$ in cm^{-1}			Mittelwert
	$t = 3{,}5^0$	$t = 28{,}2^0$	$t = 52{,}3^0$	
1	851	851	—	853
2	1003	1003	1003	1000
3	1107	1106	1108	1112
4	1347	1348	1346	1341
5	1523	1525	1531	1526
6	1592	1590	1590	1587
7	3083	3082	3084	3052

Wenn man die Werte in obenstehender Tabelle für die verschiedenen Temperaturen miteinander vergleicht, so fällt sofort die gute Übereinstimmung entsprechender Werte auf. Die Abweichungen liegen sämtlich innerhalb der Fehlergrenzen, auch bei der Linie 5. Diese Linie ist ziemlich

unscharf, weshalb hier mit einem größeren Fehler gerechnet werden muß. Es ergibt sich also völlige Übereinstimmung der Ramanspektren bei oberhalb und unterhalb des Umwandlungspunktes gelegenen Temperaturen. Dieser Befund scheint die Annahme L. Meyers zu stützen, da jedenfalls das Ramanspektrum keinen Anhaltspunkt für die Umwandlung zweier in ihrer Struktur verschiedenen Phasen ineinander liefert.

Es ist mir zum Schluß eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Geiger in Tübingen für die bereitwillige Zurverfügungstellung optischer Hilfsmittel meinen besonderen Dank auszusprechen.

Der Helmholtzgesellschaft verdanke ich die zur Anschaffung der Quecksilberdampflampe nötigen Mittel, Herrn Prof. Kast in Freiburg die Ausführung der Photogramme.

Hohenheim, Physikalisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule, Dezember 1933.

Die Dämpfungsfähigkeit von Glimmer als empfindliche[1]) Eigenschaft.

Von **E. Orowan**, zur Zeit in Budapest.

(Eingegangen am 28. Dezember 1933.)

Schneidet man die stets mehr oder weniger aufgeblätterten Ränder einer Glimmerscheibe durch ein besonderes Verfahren so ab, daß keine Aufblätterung mehr übrigbleibt, so geht der früher kartonähnliche Klang der angeschlagenen Scheibe in ein völlig stahlähnliches Klingen über. Die hohe Dämpfungsfähigkeit gewöhnlicher Glimmerscheiben ist also nicht durch etwaige organische Kristallbaufehler verursacht, sondern durch die triviale Aufblätterung infolge äußerer Einwirkungen. Die äußerst starke dämpfungerzeugende Wirkung von Aufblätterungen kann auf Grund früherer Beobachtungen am Glimmer zwanglos erklärt werden.

1. Bekanntlich lassen sich die sogenannten empfindlichen Eigenschaften der Festkörper, zu denen vor allem die Festigkeitseigenschaften gehören, unter Voraussetzung eines ideal homogenen Materials (bzw. eines idealen Kristallgitters) nicht darstellen[2]). Der für ideal homogenes Material berechnete Wert wird nämlich schon durch unvermeidliche mikroskopische oder amikroskopische Materialfehler größenordnungsmäßig beeinflußt, so daß man sagen kann, der technische Wert einer empfindlichen Größe ist in der Hauptsache durch die Beschaffenheit (und eventuell Anzahl) der vorhandenen Materialfehler bestimmt.

Von mehreren Seiten ist die Vermutung geäußert worden, daß es sich bei den Kristallen nicht um *zufällige* Materialfehler handelt, sondern um Abweichungen vom Idealgitter, die für den kristallinen Zustand ebenso kennzeichnend sind, wie das aus röntgenographischen Daten bestimmte

---

[1]) Der Ausdruck „empfindliche Eigenschaft" verdient den Vorzug gegenüber der üblichen Bezeichnungsweise „strukturempfindliche Eigenschaft" (vgl. z. B. „Strukturempfindliche Eigenschaften der Kristalle" von A. Smekal in Geiger-Scheel, Handb. d. Phys. XXIV/2, 2. Aufl.), da diese Eigenschaften oft schon durch vereinzelte Materialfehler, bei denen man nicht gut von einer Struktur reden kann, entscheidend beeinflußt werden (so die Reißfestigkeit durch einen einzigen Riß, die hier zu erörternde Dämpfungsfähigkeit des Glimmers durch eine einzige Aufblätterung). Außerdem gibt es viele wichtige Eigenschaften (z. B. auch die Reißfestigkeit und die Dämpfungsfähigkeit), die bei Kristallen *und* amorphen Körpern in gleicher Weise als empfindliche Eigenschaften auftreten, deren Empfindlichkeit also keineswegs von einer Realstruktur der Kristalle als solcher herrührt, sondern einfach von der Tatsache, daß ihnen eine Labilitätserscheinung zugrunde liegt (vgl. Fußnote 2). — [2]) Vgl. E. Orowan, Die mechanischen Festigkeitseigenschaften und die Realstruktur der Kristalle. ZS. f. Kristallogr., im Erscheinen.

Idealgitter selbst. Diese konstitutiven Kristallbaufehler müßten natürlich den ganzen Kristall etwa gleichmäßig durchsetzen.

Die Frage, ob Materialfehler mehr zufälliger Natur (z. B. durch Beschädigungen entstandene), oder aber konstitutive „Lockerstellen" für eine bestimmte empfindliche Größe eines bestimmten Kristalls entscheidend sind, konnte m. W. bisher nur bei der Reißfestigkeit von Glimmer eindeutig beantwortet werden[1]). Die übliche technische Festigkeit dieses Kristalls ist durch triviale Randrisse bedingt, die bei der Bearbeitung (Schneiden) entstehen; führt man den Zerreißversuch so aus, daß die Ränder der Scheibe ungespannt bleiben (was sich durch einen einfachen Kunstgriff erreichen läßt), so steigt die Festigkeit auf etwa den zehnfachen Wert.

Im folgenden soll nun gezeigt werden, daß auch das Dämpfungsvermögen gewöhnlicher Glimmerscheiben, wie sie unmittelbar hörbar in Erscheinung tritt, wenn man die Scheibe anschlägt oder auf den Tisch fallen läßt, praktisch vollständig von Unvollkommenheiten des Randes herrührt, die durch den Druck angrenzender Gesteinsmassen, beim Zuschneiden der Scheibe oder durch sonstige Beschädigungen entstehen. Zum Unterschied von der Zerreißfestigkeit sind aber die für die Dämpfungsfähigkeit maßgebenden Unvollkommenheiten keine zur Spaltebene senkrechten Querrisse, sondern entlang der Spaltebene aufgeblätterte Stellen.

2. Läßt man eine aus einem normalen natürlichen Kristall gespaltene oder mit Schere, Messer oder Rasierklinge beschnittene Glimmerscheibe von etwa $^1/_4$ bis 1 mm Dicke und einigen Zentimetern Breite und Länge auf den Tisch fallen oder schlägt man sie, auf einem Faden aufgehängt, an, so gibt sie bekanntlich einen Ton, der demjenigen eines weichen bis harten Kartonstückes entspricht und auf eine sehr hohe Dämpfungsfähigkeit hinweist. Macht man aber dasselbe mit einer gleich großen, aber sehr vorsichtig mit rasch rotierender Diamantensäge geschnittenen fehlerfreien Glimmerscheibe, *so entsteht ein heller klarer Klang, den man kaum vom Klingen einer gleich großen Stahlplatte unterscheiden kann.* Die Dämpfung hat sich durch die Ausschaltung der Randfehler so stark vermindert, daß man sagen kann, *sie rührt bei den üblichen Glimmerscheiben fast ausschließlich von den Randfehlern her.*

Da Glimmerscheiben, die mit der Diamantensäge beschnitten worden sind, die niedrigste Reißfestigkeit zeigen, ist es klar, daß die enorme Erhohung der Dämpfung nicht von Querrissen, sondern von den am Rande aufgeblätterten Stellen herrührt. Wie wirksam solche Aufblätterungen

[1]) E. Orowan, ZS. f. Phys. **82**, 235, 1933.

sind, sieht man aus folgendem. Eine Ecke einer mit der Diamantensäge geschnittenen viereckigen Glimmerplatte von $^1/_2$ mm Dicke, 2 cm Breite und 5 cm Länge wurde durch vorsichtiges Einschieben einer Rasierklinge etwas aufgespalten, so daß von ihr ausgehend eine dreieckige aufgespaltene Fläche entstanden ist. *Bei einem aufgespaltenen Flächeninhalt von* 0,2 *bis* 0,4 cm^2 *konnte man bereits ganz klar ein Abnehmen der Klanghelligkeit feststellen.*

Daß der schwache kartonähnliche Klang der Scheiben mit aufgeblättertem Rand nicht von einer stoßdämpfenden Wirkung der weicheren Ränder beim Aufschlagen herrührt, sieht man, wenn man die Scheibe an einem Faden aufhängt und in der Mitte anschlägt.

Der Unterschied zwischen dem Verhalten der beiden Scheibenarten ist so groß und der Klangeffekt bei den diamantengeschnittenen Scheiben so eindrucksvoll, daß man ihn auch als Vorlesungsversuch zur Demonstration einer empfindlichen Eigenschaft vorteilhaft verwerten kann.

3. Die zum Schneiden verwendete Diamantensäge war die übliche zum Gesteinschneiden dienende rotierende Blechscheibe, in deren Kranz Diamantenpulver (es könnte natürlich irgendein anderes Schleifmittel sein) untergebracht ist. Die Glimmerplatte wurde ganz schwach, bei dickeren Platten nicht einmal unter dem eigenen Gewicht, angelehnt und parallel zur Schnittrichtung hin und her bewegt; das Schneiden muß abwechselnd von beiden Seiten der Platte erfolgen. Bei einer $^1/_2$ mm starken Platte dauerte das Schneiden je 10 cm Schnittlänge etwa eine Viertelstunde. Die Scheibe muß trocken sein; es ist vorteilhaft, wenn sie etwas schlägt, weil sie dann keine zu schmale Rinne mit leicht aufreißenden steilen Wänden schneidet.

4. Die äußerst starke Wirkung der aufgeblätterten Stellen kann leicht erklärt werden, wenn man eine früher mitgeteilte Eigenschaft der Hauptspaltfläche von Glimmer berücksichtigt[1]). Diese Fläche hat nicht nur wegen ihrer ausgezeichneten Spaltbarkeit eine Sonderstellung, sondern auch wegen ihres extremen Widerstandes gegen Gleitung; eine echte Translation längs dieser Fläche konnte noch nie nachgewiesen werden. Legt man zwei frisch gespaltene Glimmeroberflächen aufeinander, so „verheilen" sie wieder[2]), unabhängig von ihrer relativen Orientierung[1]); aber auch jetzt ist es unmöglich, die beiden verheilten Blätter tangential zueinander zu verschieben, ohne sie von neuem aufzuspalten. Sind die beiden aufeinandergelegten Glimmeroberflächen nicht mehr ganz frisch, so erfolgt keine Ver-

[1]) E. Orowan, ZS. f. Phys. **82**, 256, 1933. — [2]) J. W. Obreimow, Proc. Roy. Soc. London (A) **127**, 290, 1930.

heilung; der Widerstand gegen eine Tangentialverschiebung (Haftreibung) bleibt aber noch lange Zeit so groß, daß man von einem Reibungskoeffizienten sprechen kann, der die üblichen Werte um Größenordnungen übertrifft. Diese äußerst hohe Reibung herrscht nun zwischen den Ufern einer aufgeblätterten Stelle. Beim Anschlagen gerät die Glimmerscheibe in Biegungsschwingungen, so daß in den zur Platte parallelen Ebenen Schubspannungen entstehen; die beiden Ufer der aufgeblätterten Stellen verschieben sich während der Biegung gegeneinander, wie die Lamellen einer Wagenfeder. Da nun die Reibung zwischen ihnen außerordentlich groß ist, so genügt eine kleine Verschiebung, um einen nennenswerten Teil der gesamten Schwingungsenergie in Wärme bzw. in die Oberflächenenergie des sich beim Reiben abscheuernden Pulvers zu verwandeln.

5. Reibt man zwei Glimmeroberflächen, die den erwähnten hohen Reibungskoeffizienten aufweisen, einige Male kräftig aufeinander, so verschwindet die hohe Reibung, weil das abgescheuerte Pulver die innige Berührung der Flächen verhindert und auf diese Weise „schmierend" wirkt. Würde also beim fortgesetzten Schwingenlassen die Aufblätterung nicht weiter fortschreiten, so müßte man erwarten, daß die Dämpfung nach längerer Zeit abnimmt und der Klang klarer wird.

Es liegt nahe, diese Verhältnisse mit der Klangverbesserung von Streichinstrumenten bei längerem Gebrauch in Zusammenhang zu bringen. Bei gegebener geometrischer Gestalt kann die Klarheit des Geigentones nur von den Dämpfungseigenschaften des Baumaterials abhängen; das Dämpfungsvermögen des Holzes ist aber offenbar auch auf die Reibung mikroskopischer Teile aneinander zurückzuführen. Bei fortgesetztem Reiben zweier Körper aufeinander sind nun zwei Fälle möglich: entweder tritt „Fressen" ein, wie bei den weichen Metallen; in diesem Falle vergröbern sich die Oberflächen und die Reibung wächst. Oder es schleifen sich die Flächen aneinander ab und die Reibung sinkt, weil das entstehende Pulver die Berührung der Flächen hindert und die Reibung quasi in eine rollende verwandelt. Dies letztere ist bei trockenem Holz wohl der Fall; auf diese Weise könnte man die Tonverbesserung der Streichinstrumente durch den Gebrauch verstehen.

Anisotrope Flüssigkeiten („Flüssige Kristalle") im elektrischen Felde. III.

(Messungen des dielektrischen Verlustes von kr. fl. p-Azoxyanisol.)

Von **W. Kast**[1]) und **P. J. Bouma** in Utrecht.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 28. Dezember 1933.)

Zur Nachprüfung der Existenz der in den Röntgendiagrammen der anisotropen Schmelze des p-Azoxyanisols zutage tretenden kritischen Frequenz der Größenordnung 10^5 und der daraus gezogenen Folgerungen werden dielektrische Verlustmessungen angestellt. Es werden auch entsprechende Verlustmaxima gefunden, jedoch mit einer so starken Temperaturabhängigkeit, daß der Übertragung der Debyeschen Vorstellung über die Reibungsdispersion auf diesen Fall Schwierigkeiten entstehen. — Im kristallin-festen Gebiet treten bei denselben Frequenzen gleichfalls Verlustmaxima auf, die dem Umklappen einzelner Dipolmoleküle entsprechen dürften, wie es schon vom Eis her bekannt ist.

Die Aufnahme von Röntgendiagrammen von „Flüssigen Kristallen" in elektrischen Wechselfeldern[2]) hat zur Auffindung einer kritischen Frequenz geführt von der Art, daß der Flüssigkeitsring unterhalb dieser Frequenz nach Art eines Faserdiagrammes nach der Feldrichtung aufspaltet, während oberhalb eine Aufspaltung senkrecht zu dieser Richtung beobachtet wird. Bei der kritischen Frequenz selbst zeigt der Ring eine gleichmäßige Schwärzung auf seinem ganzen Umfang. Das bedeutet also, daß die Moleküle der „Flüssigen Kristalle" bei niedrigen Frequenzen sich parallel zur Feldrichtung stellen, bei hohen Frequenzen dagegen senkrecht dazu, oder wenigstens daß die parallele bzw. die senkrechte Stellung während einer Halbperiode der elektrischen Schwingung zeitlich überwiegt. Bei der kritischen Frequenz selbst, die bei der Schmelze des p-Azoxyanisols bei 124°C bei $3 \cdot 10^5$ Schwingungen pro Sekunde liegt, ist dagegen keine Richtung ausgezeichnet.

Die Ursache für die Querstellung bei hohen Frequenzen ist leicht anzugeben. Nach den Messungen von Kast[3]) sind die „Flüssigen Kristalle" dielektrisch anisotrop, und zwar ist die Längsrichtung der Moleküle die Richtung der kleinsten Dielektrizitätskonstanten (DK). Die Querstellung ist also eine Folge der dielektrischen Anisotropie. Für die Parallelstellung ist es aber notwendig, nach dem Vorgange von Jezewski[4]) und Ornstein[5])

[1]) Rockefeller fellow in Utrecht 1932/33. — [2]) W. Kast, ZS. f. Phys. **71**, 39, 1931. — [3]) W. Kast, Ann. d. Phys. **73**, 145, 1924. — [4]) M. Jezewski, ZS. f. Phys. **52**, 878, 1929. — [5]) L. S. Ornstein, ZS. f. Krist. **79**, 105, 1931.

ein permanentes Dipolmoment in der Längsrichtung der Moleküle anzunehmen. Das bedeutet aber, daß die Richtung des permanenten Dipolmomentes und die Richtung der größten Polarisierbarkeit senkrecht aufeinander stehen, wie es bei den Molekülen mit einer negativen Kerr-Konstante der Fall ist. Das ist zwar kein sehr häufiger Fall, doch gestattet diese Annahme die Deutung der kritischen Frequenz nach dem von Debye gegebenen Bilde der Reibungsdispersion. Die oben beschriebene Folge der Röntgenbilder mit wachsender Frequenz ergibt sich dann nämlich in der folgenden Weise: Bei Gleichspannung sowohl wie bei Frequenzen bis etwa 25000 Schwingungen pro Sekunde überwiegt der Einfluß des permanenten Dipolmomentes. Die Moleküle sind dabei wegen des polaren Charakters dieses Effektes gezwungen, in jeder Halbperiode ihre Richtung einmal um 180° zu ändern, und zwar geschieht das offenbar in der Weise, daß sie während des größten Teiles einer Halbperiode weitgehend eingestellt sind. Dazu ist einmal angesichts der kleinen verwendeten Feldstärken eine ungewöhnliche Größe des Dipolmomentes erforderlich. Doch ergibt sich diese leicht aus der bekannten Vorstellung, daß die Moleküle in den anisotropen Schmelzen zu etwa je 10000 in paralleler Lage zu sogenannten „Schwärmen" vereinigt sind, wenn man dazu noch annimmt, daß dabei auch die molekularen Dipole sämtlich parallel liegen. Zum anderen muß die Zeit, die die Teilchen zum Umklappen brauchen, klein sein im Vergleich zu der halben Schwingungszeit. Oberhalb 25000 Schwingungen pro Sekunde werden dann diese beiden Zeiten von der gleichen Größenordnung, und bei 300000 sind sie genau gleich, so daß die Moleküle dauernd in Bewegung sind; infolgedessen kann hier im Röntgenbild keine Orientierung mehr zum Ausdruck kommen. Die Phasenverschiebung zwischen Feld und Einstellrichtung der Moleküle hat dabei den Wert 90°. Oberhalb 300000 Hertz sind die Moleküle nicht mehr imstande, mitzudrehen; dadurch entfällt der Einfluß des permanenten Dipolmomentes. Die Teilchen zeigen nunmehr die ihrer dielektrischen Anisotropie entsprechende Querstellung. Sie führen zunächst noch Schwingungen um diese neue Gleichgewichtslage aus, doch nimmt die Amplitude mit wachsender Frequenz ab, die Orientierung wird also immer vollständiger.

Die Deutung der kritischen Frequenz als Reibungsdispersion läßt nun den beobachteten Wert von 300000 Schwingungen pro Sekunde außerordentlich niedrig erscheinen. Nach der Debyeschen Vorstellung muß man dazu also entweder eine sehr große Zähigkeit oder eine sehr große Teilchengröße annehmen. Das Letztere ist nun wieder im besten Einklang mit der Vorstellung, daß es sich bei den „Flüssigen Kristallen" um Be-

wegungen nicht einzelner Moleküle sondern ganzer Molekülgruppen handelt. Die Viskosität der „Flüssigen Kristalle", die von den Messungen von Schenck[1]) her bekannt ist, ist dagegen normal; sie liegt in der Größenordnung der des Wassers. Unter Benutzung der Formeln für die Stokessche Reibung könnte man daher die Schwarmgröße abschätzen. Es wurde jedoch wegen der Unvollkommenheit dieses Bildes von den Reibungsvorgängen auf eine Ausrechnung der Schwarmgröße verzichtet und nur darauf hingewiesen, daß hier ein Fall vorliegt, daß die kritische Frequenz bei durchaus normaler Zähigkeit in der Größenordnung 10^5 liegt gegenüber 10^{13} bei normalen Flüssigkeiten.

Auf den Einwand von Herrmann[2]) hin, daß die parallele Orientierung der „Flüssigen Kristalle" durch die mit ihrer geringen elektrischen Leitung verbundene materielle Strömung hervorgerufen sei und daß ohne diese Strömung stets die Querorientierung eintreten würde, wurde nach einer Abhängigkeit der kritischen Frequenz von der Leitfähigkeit des Präparates gesucht[3]). Es wurde jedoch keinerlei Einfluß der elektrischen Leitfähigkeit gefunden, die durch verschiedene Zusätze von Spuren von Salzsäure variiert wurde. Zugleich soll darauf hingewiesen werden, daß in der Dissertation des einen von uns (Bouma)[4]) der Nachweis geführt wird, daß durch materielle Strömungen stets nur eine Desorientierung der Schwärme auftritt.

Problemstellung. Angesichts der Schwierigkeiten, die die Deutung der kritischen Frequenz als Reibungsdispersionserscheinung mit sich bringt, und die sowohl in der nicht sehr häufigen Richtung des Dipolmomentes senkrecht zur Richtung der größten Polarisierbarkeit als auch in seiner ungewöhnlichen Größe liegen, bzw. in der Forderung, daß alle molekularen Dipole innerhalb eines Schwarmes parallel liegen müssen, schien es wünschenswert, den angenommenen Bewegungsmechanismus der Dipole nach einer völlig anderen Methode zu kontrollieren. Ist die gegebene Deutung richtig, so muß die kritische Frequenz sich auch bei der Messung des dielektrischen Verlustes als Funktion der Frequenz bemerkbar machen. Neben einer Abnahme des Verlustes durch die Abnahme der Leitfähigkeit, die beim Übergang von der Parallelorientierung zur Querorientierung auftreten muß, sollte in der Nähe der kritischen Frequenz, wo die Phasenverschiebung zwischen der Feldrichtung und der Schwarmrichtung 90^0 beträgt, eine maximale Energieübertragung zwischen dem

[1]) R. Schenck, Kristalline Flüssigkeiten. Leipzig 1905. — [2]) K. Herrmann u. F. May, ZS. f. Phys. **73**, 419, 1931. — [3]) W. Kast, ebenda **76**, 19, 1932. — [4]) P. J. Bouma, Dissertation Utrecht, 1933 und Arch. Néerl. et Sc. et Nat. (III A) **14**, 219, 1933.

Feld und den Schwärmen stattfinden und ein Maximum des dielektrischen Verlustes hervorrufen.

Wir haben dazu in dem Gebiet der Frequenzen $4 \cdot 10^3$ bis $3 \cdot 10^6$ dielektrische Verlustmessungen an der anisotropen Schmelze des p-Azoxyanisols angestellt. Das Prinzip der verwendeten Methode war das folgende: Ein Resonanzkreis war mit einem Generator so lose gekoppelt, daß keine Rückwirkungen zu befürchten waren. Zu dem Drehkondensator des Resonanzkreises konnte ein Meßkondensator zugeschaltet werden, der das zu messende Präparat enthielt. Bezeichnet man nun:

mit δ den gesuchten Verlustwinkel,

mit V_1 die Spannung, die zwischen den Belegungen des Drehkondensators auftritt, wenn der Resonanzkreis auf maximale Spannung abgestimmt ist, während der Meßkondensator noch nicht parallel geschaltet ist,

mit V_2 die gleiche Spannung nach Zuschaltung des Meßkondensators und erneuter Abstimmung,

mit C_1 und C_2 die Kapazitäten des Drehkondensators bei den beiden Abstimmungen

und mit ΔC den Betrag, um den man bei der ersten Abstimmung die Kapazität des Drehkondensators ändern muß, um die Spannung von V_1 auf $V_1/\sqrt{2}$ herabzusetzen,

dann gilt die folgende Beziehung:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{V_1 - V_2}{V_2} \cdot \frac{\Delta C}{C_1 - C_2}.$$

Diese Beziehung setzt nicht voraus, daß der Resonanzkreis ohne den Meßkondensator verlustfrei ist, jedoch sinkt die Empfindlichkeit der Methode erheblich, wenn bereits von vornherein ein dielektrischer Verlust vorhanden ist. Jedenfalls muß verlangt werden, daß dieser sehr klein ist gegenüber dem zu messenden.

Die Apparatur. Der Generator gestattete durch die Verwendung verschiedener Spulen und Kapazitäten, die Frequenz in dem angegebenen Bereich zu variieren. Die Kopplung wurde dabei jedesmal so reguliert, daß im Resonanzkreis eine Effektivspannung von etwa 7 Volt auftrat. Dabei wurde durch die Bestimmung von ΔC als Funktion der Kopplung nachgeprüft, daß die zulässige Kopplung nicht überschritten wurde.

Die Eigenfrequenz des Resonanzkreises wurde durch Auswechslung der Spulen grob verändert und durch einen Drehkondensator fein eingestellt. Die Spannungsmessung erfolgte mit einem Röhrenvoltmeter. Dabei wurde

durch eine negative Gittervorspannung von — 15 Volt dafur gesorgt, daß das Instrument statisch arbeitete. Denn die Maximalspannung blieb durch die Beschränkung der Effektivspannung auf 7 Volt stets kleiner als 15 Volt, so daß keine Gitterströme fließen konnten: Die Messung des Anodenstromes erfolgte mit einem Mollschen Galvanometer.

Die Frequenzeichung des Resonanzkreises geschah in der Weise, daß die niedrigen Frequenzen des Generators bis etwa 8000 mit einem Quinkeschen Rohr auf etwa $^1/_2$% genau gemessen wurden. Der Resonanzkreis

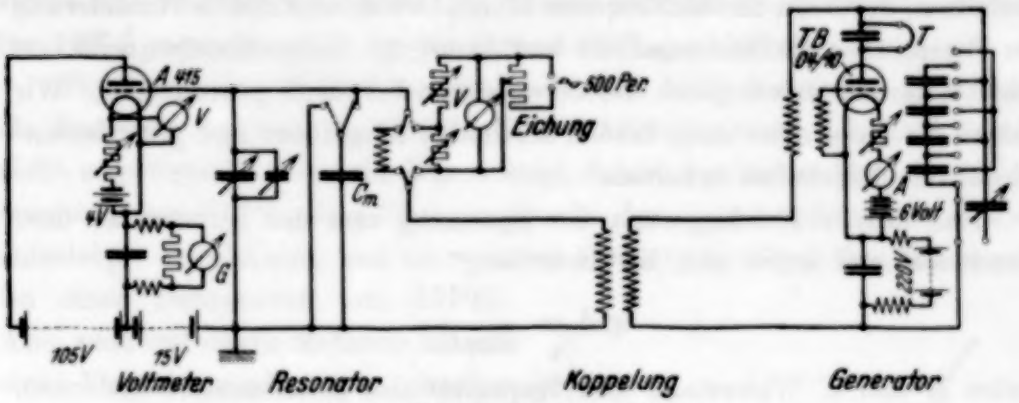


Fig. 1. Die Schwingungsapparatur.

wurde dann auf die Grundschwingung und weiter unter Auswechslung der Spulen auf die verschiedenen Oberschwingungen abgestimmt, die mit dem Röhrenvoltmeter bei genügend fester Kopplung bis zur 25. verfolgt werden konnten. Die Spannungseichung des Röhrenvoltmeters wurde mit Wechselstrom von 500 Perioden in einer Spannungsteilerschaltung durchgeführt. Fig. 1 zeigt das vollständige Schema der Schwingungsapparatur.

Als Meßkondensator wurde ein Zylinderkondensator verwendet. Er bestand aus einem äußeren Messinggefäß und aus einem Messinghohlzylinder, der mittels eines Quarzrohrs von dem äußeren Gefäß isoliert war. Das Quarzrohr war unten in eine Spitze ausgezogen, die in einer Bohrung im Boden des Gefäßes ruhte und für eine genaue Zentrierung sorgte. Oben wurde das Quarzrohr durch eine Bohrung in dem aufgeschraubten Messingdeckel zentrisch ausgeführt. Der Zylinderabstand betrug $^1/_2$ mm, Länge und Querschnitt des inneren Zylinders 40 und 19 mm. Die Messingteile waren, soweit sie die Belegungen des Kondensators bildeten. vergoldet, um eine Reduktion des p-Azoxyanisols möglichst zu vermeiden. Der eine Anschluß befand sich an dem Deckel des äußeren Messingrohres, der andere wurde durch das Quarzrohr nach außen geführt. Der ganze Kondensator stand in einem weiten geerdeten Kupferzylinder, der die Heizwicklung trug;

der Zwischenraum war mit Paraffinöl gefüllt. Dort befand sich noch ein Rührer und ein Thermometer.

Die Meßmethoden. Die Relaxationszeit der Schwärme ist nach der Debyeschen Formel proportional dem Quotienten aus der Reibungskraft und der Temperatur. Es bestehen also zwei Möglichkeiten zum Aufsuchen der Relaxationsfrequenz. Man kann erstens die Temperatur und damit auch die Reibungskraft konstant halten und die Relaxationsfrequenz durch Variation der Meßfrequenz aufsuchen. Zweitens kann man aber auch so verfahren, daß man die Meßfrequenz konstant hält und durch Veränderung der Temperatur die Reibungskraft und damit die Relaxationsfrequenz verschiebt, bis sie gerade gleich der verwendeten Frequenz geworden ist. Wir haben die Messungen nach beiden Methoden ausgeführt und gut übereinstimmende Ergebnisse erhalten.

Aus dem Vektordiagramm der Spannung und des Stromes an dem Kondensator C ergibt sich die Beziehung

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{1}{R\omega C},$$

wobei R und C Widerstand und Kapazität des Kondensators bedeuten, während ω die Winkelfrequenz ist.

Danach ist also die Tangente des Verlustwinkels umgekehrt proportional mit der Frequenz, solange der Widerstand und die Kapazität, d. h. die Dielektrizitätskonstante, unverändert bleiben. Das ist aber natürlich nur dann der Fall, wenn der Verlust durch einen reinen Ohmschen Widerstand hervorgerufen wird, aber nicht, wenn es sich um eine Phasenverschiebung zwischen den Dipolen und dem elektrischen Feld handelt. Wir waren aber auf Grund dieser Gleichung in der Lage, den Verlustanteil, der von der Leitfähigkeit der „Flüssigen Kristalle" herrührt, in Abzug zu bringen. Wir brauchten dazu nur den Verlustwinkel bei einer so niedrigen Frequenz zu messen, daß bestimmt noch kein Anteil von der Bewegung der Dipole dabei war, und von diesem Wert aus die Hyperbel $\omega \cdot \operatorname{tg}\delta = \text{const}$ zu zeichnen. Es zeigte sich aber, daß auch bei dipollosem Dielektrikum diese Beziehung nur bis in das Gebiet der mittleren Frequenzen erfüllt war. Bei hohen Frequenzen wurde der Verlust stets größer gefunden. Diese Erscheinung hat sich, soweit wir verfolgen konnten, bei allen Messungen dielektrischen Verlustes gezeigt. Sie tritt auch bei festen Dielektriken, z. B. Glas, auf, und hat zur Folge, daß die Verlustkurven, von denen wir den Leitfähigkeitsanteil in der beschriebenen Weise in Abzug gebracht haben, auch in den Fällen, wo kein Anteil von der Bewegung der Dipole dabei ist, nach höheren Frequenzen hin ansteigen.

Die Versuchsergebnisse für die anisotropflüssige Phase. In Fig. 2 sind zwei Messungen mit konstanter Temperatur und veränderlicher Frequenz dargestellt. Bei der Messung mit der Temperatur 122° C zeigt sich von der Frequenz 250000 ab ein Anstieg des Verlustes, der von der Bewegung der Dipole herrühren muß. Er erreicht bei etwa 650000 Schwingungen pro Sekunde ein Maximum und fällt dann wieder ab. Die zweite Messung bei 124° C zeigt bis zur Frequenz 1000000 einen glatten Verlauf. Dann steigt die Kurve plötzlich steil an und scheint einem Maximum zuzustreben. Die Frequenz dieses Maximums läßt sich im Vergleich mit der für 122° C gemessenen Kurve zu etwa $3 \cdot 10^6$ abschätzen.

Fig. 3 gibt eine Meßreihe nach der zweiten Methode wieder. Hier war die Frequenz konstant = 325000. Der Leitfähigkeitsanteil konnte dabei nicht abgezogen werden, die Kurve zeigt daher, von hohen Temperaturen kommend bei 134° C, dem Übergangspunkt der normalen Schmelze in die anisotrope, einen Knick, und im weiteren Verlauf eine deutliches Maximum bei einer Temperatur von 121° C. Also auch mit dieser Methode konnte eine Verlustanomalie im gleichen Frequenzgebiet nachgewiesen werden.

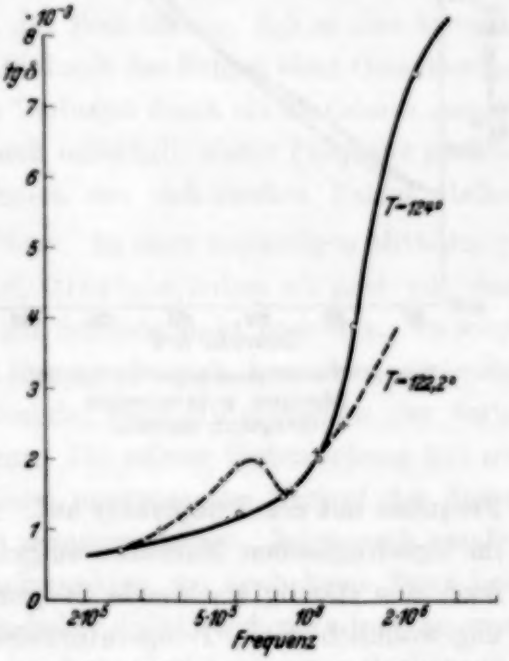


Fig. 2. Verlustmessungen an kristallinflüssigem p-Azoxyanisol (122 und 124° C).

In Fig. 4 sind nun die kritischen Frequenzen zusammengestellt. wie sie sich aus den Maxima der dem normalen Verlustverlauf überlagerten Anomalitäten ergeben. Die Kreise entsprechen den Messungen mit konstanter Temperatur und variierter Frequenz, die Kreuze der anderen Methode, bei der die Frequenz konstant gehalten und die Temperatur variiert wurde. Einige dieser Messungen sind auch bei steigender Temperatur durchgeführt. Es zeigt sich jedenfalls, daß die nach den verschiedenen Methoden beobachteten kritischen Frequenzen, gegen die Temperatur aufgetragen, alle mit genügender Genauigkeit auf dieselbe Kurve fallen. Die Existenz einer kritischen Frequenz ist dadurch auch durch Verlustmessungen nachgewiesen.

Im Vergleich zu den Röntgenaufnahmen ist auch die quantitative Übereinstimmung befriedigend. Dort wurde bei 124° C eine kritische Fre-

quenz von etwa 300000 Schwingungen pro Sekunde gefunden. Nach der Kurve der Fig. 3 sollte diese Frequenz allerdings einer Temperatur zwischen 121 und 122° C entsprechen. Doch beansprucht die Temperaturangabe bei den Röntgenaufnahmen keine so große Genauigkeit, daß daraus eine Diskrepanz folgen würde. Vielmehr wurde damals der Wert in der Hauptsache auf die Konstanthaltung der Temperatur gelegt, die mit einem Thermoelement gemessen wurde, weniger dagegen auf die Eichung des Thermoelementes.

Wenn man nun aber den Charakter der Kurve der Fig. 3 näher betrachtet, dann fällt die außerordentlich starke Verschiebung der kritischen

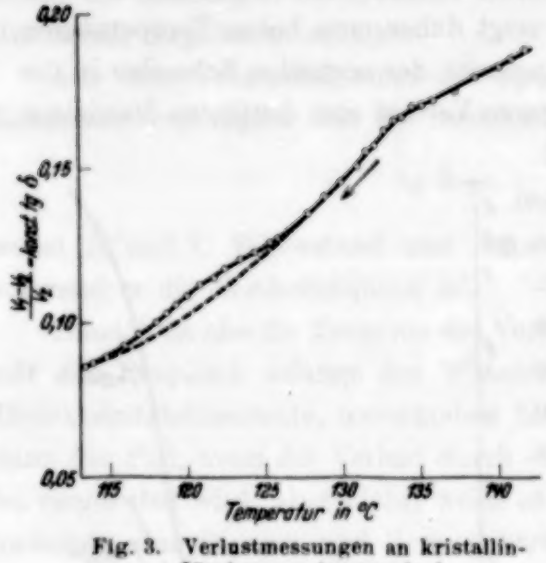


Fig. 3. Verlustmessungen an kristallinflüssigem p-Azoxyanisol (Frequenz 325000).

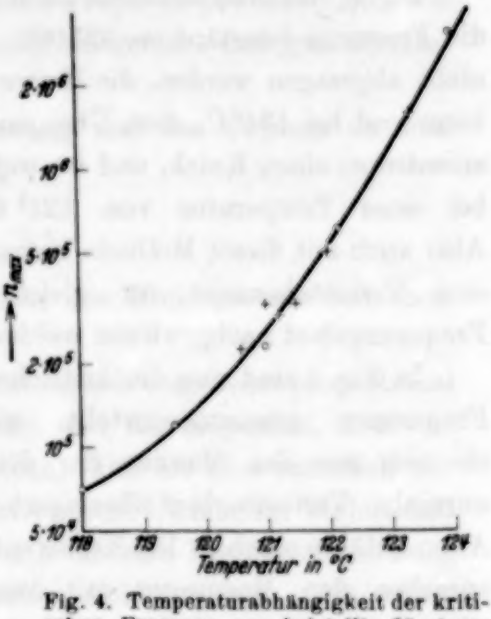


Fig. 4. Temperaturabhängigkeit der kritischen Frequenz von kristallin-flüssigem p-Azoxyanisol.

Frequenz mit der Temperatur auf. Auf der Ordinate sind die Frequenzen im logarithmischen Maßstabe aufgetragen, und trotzdem zeigt die Kurve noch eine ständig wachsende Steigung. Wir müssen nun versuchen, diese ungewöhnlich starke Temperaturabhängigkeit mit dem Bilde der Reibungsdispersion zu vereinigen. Nehmen wir für die Reibungskraft das Stokessche Gesetz an, so stehen zwei Größen zur Verfügung, die sich mit der Temperatur ändern können, nämlich die Größe der Teilchen und die Viskosität. Für beide stellt sich aber die Annahme einer genügend großen Temperaturabhängigkeit als unmöglich heraus. Die Viskosität zeigt nach den Messungen von Schenck[1]) keine irgendwie anomale Temperaturabhängigkeit. Das

[1]) R. Schenck, l. c.

Volumen und damit die Zahl der Moleküle in einem Schwarm müßte sich aber bei unwesentlich veränderlicher Viskosität zwischen 119,3 und 122,8° C, d. h. also für 3,5° C, um den Faktor 10 ändern, und diese Änderung würde wegen der zunehmenden Steilheit der Kurve bei höheren Temperaturen noch stärker sein. Aus vielen anderen Messungen, z. B. der Abnahme der Doppelbrechung mit zunehmender Temperatur, folgt aber, daß die Größenänderung der Schwärme für das ganze Existenzgebiet der anisotropen Schmelze zwischen 116 und 123,4° C nur etwa einen Faktor 3 ausmacht.

Es ist also zweifellos notwendig, die Vorstellung von einer Reibung nach der Art der Stokesschen im vorliegenden Falle zu verlassen. Die Reibung muß vielmehr derart sein, daß viel stärker temperaturabhängige Eigenschaften eingehen, als die Größe der Teilchen und die Viskosität. Man wird da in erster Linie an elastische Eigenschaften denken müssen, in der Weise vielleicht, daß die Teilchen sich bei der Drehung deformieren. Doch soll die eingehendere Untersuchung dieser Frage der Fortsetzung der Arbeit durch den einen von uns (Bouma) vorbehalten bleiben. Wir begnügen uns hier mit der Feststellung, daß es eine kritische Frequenz gibt, die sich im Röntgenbild durch das Fehlen einer Orientierung, bei den Messungen des dielektrischen Verlustes durch ein Maximum anzeigt, und daß die Teilchen der Schmelze sich unterhalb dieser Frequenz parallel, oberhalb aber quer zu den Kraftlinien des elektrischen Feldes stellen.

Verlustmessungen an der festen Phase. In einer vorläufigen Mitteilung[1]) dieser Ergebnisse gemeinsam mit Prof. Ornstein haben wir noch von einer Anomalie der Verlustkurve am zweiten Schmelzpunkt berichtet. Es zeigte sich nämlich, daß in einem größeren Frequenzbereich, besonders ausgeprägt aber bei 10^6 Schwingungen pro Sekunde, beim Aufschmelzen der festen Substanz ein Verlustmaximum auftrat. Die nähere Untersuchung hat nun ergeben, daß das Maximum mit einem unerwarteten Verlauf des dielektrischen Verlustes im festen Zustand zusammenhängt. Zeigte sich nämlich zunächst dicht unterhalb des Schmelzpunktes, wo noch keine Spur Leitfähigkeit nachweisbar war, schon ein hoher dielektrischer Verlust, so ergab die Ausdehnung der Messungen auf das feste Gebiet ein zwar flaches, aber doch deutliches Verlustmaximum, das sich mit abnehmender Frequenz zu tieferen Temperaturen verschob (Fig. 5 und 6). Es dürfte sich hier um die gleiche Erscheinung handeln, die Errera[2]) bei Messungen der Dielektrizitätskonstanten des Eises beobachtet hat, und die Debye[3]) darauf

[1]) L. S. Ornstein, W. Kast u. P. J. Bouma, Proc. Akad. Amsterdam **35**, 1209, 1932. — [2]) J. Errera, Journ. de phys. (6) **5**, 304, 1924. — [3]) P. Debye, Polare Moleküle, Leipzig 1929, S. 118.

zurückführt, daß auch im festen Zustand noch einzelne Dipolmoleküle umklappen können.

Das am Schmelzpunkt bei der Frequenz 10^6 besonders deutlich hervortretende Verlustmaximum erklärt sich nun daraus, daß gerade hier der Dipolverlust des festen Zustandes und der Leitfähigkeitsverlust der anisotropen Schmelze bei der Temperatur des Schmelzpunktes etwa gleich groß ist und daher durch die zeitliche Ausdehnung des Schmelzvorganges infolge der großen Wärmekapazität des Kondensators und die

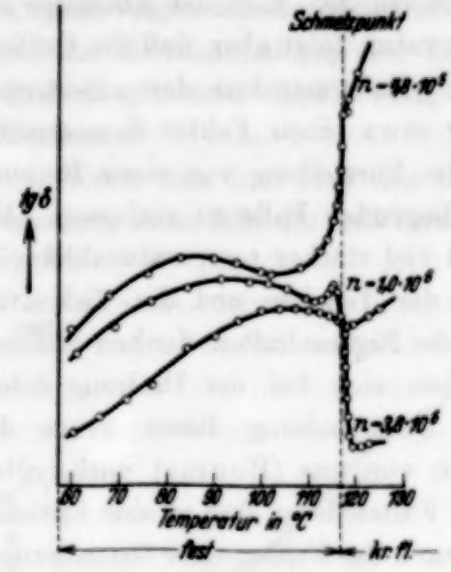


Fig. 5. Verlustkurven von festem und kristallin-flüssigem p-Azoxyanisol.

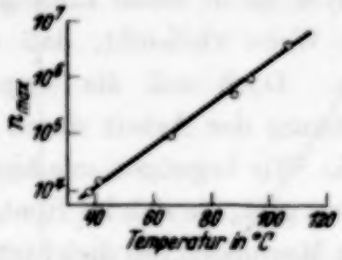


Fig. 6. Temperaturabhängigkeit der kritischen Frequenz des festen p-Azoxyanisol.

gleichzeitige schnelle starke Temperatursteigerung des geschmolzenen Teiles ein Maximum in der Verlustkurve vorgetäuscht wird.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden bereits im Januar vorigen Jahres abgeschlossen, ihre Veröffentlichung jedoch bis zum Abschluß der anschließenden Doktorarbeit des einen von uns (Bouma) hinausgeschoben. Wir möchten aber auch heute noch einmal Herrn Professor Ornstein unseren herzlichen Dank aussprechen für das große Interesse, das er dieser Arbeit stets entgegengebracht, und die Freundlichkeit, mit der er sie unterstützt hat.

Registrierungen der Lichtdurchlässigkeit der anisotropen Schmelze des p-Azoxyanisols im Magnetfeld.

(Ein Beitrag zur Schwarmtheorie der „Flüssigen Kristalle").

Von **W. Kast**[1]) und **L. S. Ornstein** in Utrecht.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. Dezember 1933.)

Der Vorgang der Zerstörung der erzwungenen Ordnung der Moleküle einer anisotropen Schmelze nach dem Abschalten des richtenden Feldes wird von den Standpunkten der Schwarmtheorie und der Kontinuitätstheorie aus diskutiert. Der Versuch der Registrierung der Lichtdurchlässigkeit der anisotropen Schmelze von p-Azoxyanisol unmittelbar nach dem Abschalten des richtenden Magnetfeldes entscheidet zugunsten der Schwarmtheorie.

Solange auch bereits die Tatsache bekannt ist, daß die bei einer Reihe organischer Verbindungen auftretenden anisotropen Schmelzen, die man mit Lehmann als „Flüssige Kristalle" bezeichnet, ihre physikalischen Eigenschaften in magnetischen Feldern ändern, so verschieden ist doch noch die Auffassung über die Bedeutung dieses Vorganges. Zwei Theorien stehen sich hier gegenüber, die man nach ihren Hauptargumenten als „Schwarmtheorie" und „Kontinuitätstheorie" bezeichnet. Beiden gemeinsam ist aber die Grundvorstellung, daß die Anisotropie dieser Schmelzen dadurch zustande kommt, daß ihre meist langgestreckten und stark anisotropen Moleküle nicht regellos liegen, sondern ihre Längsachsen einander parallel zu stellen trachten. Diese Parallelisierung ist als Strukturelement also unbestritten.

Der Unterschied beider Auffassungen liegt dagegen auf dem Gebiete der Texturbetrachtungen. Nach der Schwarmtheorie[2]) soll die Parallelordnung immer nur auf Molekülgruppen von etwa 10000 Molekülen beschränkt sein, die ihrerseits völlig regellos liegen und einer Art Brownschen Bewegung unterworfen sein sollen. In Verbindung mit den modernen Vorstellungen von den Flüssigkeiten, die wir vor allen Dingen den Untersuchungen Stewarts verdanken, bekommt nun diese Auffassung eine besondere Bedeutung. Diese Molekülgruppen, für die wir meist den Ausdruck Schwärme gebraucht haben, können nämlich in Parallele gesetzt werden mit den geordneten Gruppen der normalen Flüssigkeiten, für die Stewart den Ausdruck „kybotaktische Gruppen" geprägt hat. Die Schwarmtheorie setzt also die Textur der „Flüssigen Kristalle" gleich der der gewöhnlichen

---

[1]) Rockefeller fellow in Utrecht 1932/33. — [2]) L. S. Ornstein, ZS. f. Krist. **79**, 90, 1931; W. Kast u. L. S. Ornstein, Faraday Trans. (148) **29**, 931, 1933.

Flüssigkeiten, und sieht den Unterschied zwischen beiden nur in der Struktur dieser Gruppen. Während die kybotaktischen Gruppen mehr oder weniger isotrop erscheinen, also hochsymmetrisch, ja meist wohl regulär aufgebaut sein werden, sind die flüssig-kristallinen Schwärme durch ihre niedrige Symmetrie stark anisotrop.

Die Wirkung eines magnetischen Feldes ist für die Schwarmtheorie daher so aufzufassen, daß es die regellos liegenden Schwärme (ihrer diamagnetischen Anisotropie wegen) parallel richtet, und zwar so, daß die Molekülachsen überall parallel zu den magnetischen Kraftlinien stehen. Die Wirkung des Feldes besteht also in einer Homogenisierung der Schmelze.

Ganz anders ist nun die Auffassung der Kontinuitätstheorie[1]). Danach soll sich eine an irgendeiner Stelle gegebene Molekülrichtung durch das ganze beliebig ausgedehnte Präparat hindurch durchsetzen. Die Schmelze soll also von vornherein homogen sein, so daß man die Kontinuitätstheorie mit dem Satz charakterisieren kann, daß sie die „Flüssigen Kristalle" als Kristalle behandelt. Wenn dann das äußere Magnetfeld seiner Richtung nach nicht zufällig mit der einheitlichen Richtung der Moleküle des ganzen Präparates zusammenfällt, ist seine Wirkung derart, daß es das Präparat deformiert, indem es die Molekülachsen in seine Richtung zwingt.

Die Verschiedenheit der beiden Auffassungen erscheint nun zum Teil äußerlich bedingt durch die verschiedenen Arbeitsweisen, der sich die Vertreter der beiden Anschauungen bedienen. Es ist in gleicher Weise unbestritten, daß ein Präparat, dessen Dicke nach Millimetern zählt, stark trübe, also optisch inhomogen ist, wie, daß ein dünnes Präparat, wie man es zwischen Objektträger und Deckglas unter dem Mikroskop beobachtet, optisch vollständig klar, also homogen ist. Doch erscheint der Standpunkt der Schwarmtheorie als der umfassendere. Die Schwarmtheorie nämlich findet in der Existenz solcher homogenen Schichten keinen Widerspruch; denn sie kann die Unordnung der Schwärme natürlich nur für den Fall postulieren, daß keine äußeren Kräfte vorhanden sind, die eine Orientierung erzwingen. Umgekehrt aber kann die Kontinuitätstheorie den dicken Präparaten mit ihrer charakteristischen Trübung nicht gerecht werden.

Den Nachweis der richtenden Kräfte kann die Schwarmtheorie nun wegen der geringen Schichtdicken, in denen man solche homogenen Schichten ohne makroskopische äußere Felder nur erhalten kann, leicht erbringen. Es ist nämlich eine schon sehr lange bekannte Erscheinung, daß die flüssig-kristallinen Präparate in eigentümlicher Weise an den begrenzenden Glas- oder Metall-

[1]) H. Zocher, Phys. ZS. **28**, 790, 1927; Faraday Trans. (148) **29**, Heft 9, 1933.

flächen festhaften. Das geht bekanntlich so weit, daß beim Verschieben oder Verdrehen des Deckglases doppelte Konturen auftreten, ja daß man sogar in dünnen Präparaten eine durchgehende Schraubenstruktur erzielen kann. Der Umstand aber, daß man das Festhaften und Ordnen der Schwärme an den Wänden durch eine bestimmte Behandlung des Glases begünstigen, durch eine andere verhindern kann, zeigt, daß die richtenden Kräfte in den elektrischen Doppelschichten zu suchen sind, die sich bei der Berührung der Schmelze und der Gläser ausbilden. Wir haben daher schon früher die Vorstellung der Schwarmtheorie durch Berücksichtigung dieser Randwirkung dahin ergänzt, daß auf die Schwärme, die unmittelbar an den begrenzenden Flächen liegen, ordnende Kräfte wirken, ihre Ordnung sich nach der Mitte des Präparates hin aber mehr und mehr verliert, so daß bei genügender Schichtdicke dort Unordnung herrscht. Und diese Auffassung ist durch eine Reihe experimenteller Arbeiten[1]) bereits bestätigt.

Aus der Gegenüberstellung der Auffassungen, die sich die beiden Theorien über die Wirkungen eines Magnetfeldes machen, ergibt sich nun die Möglichkeit einer direkten experimentellen Entscheidung. Die Art und Weise nämlich, in welcher die Schmelze nach dem Abschalten des richtenden Magnetfeldes in ihren Ausgangszustand zurückkehrt, ist in beiden Fällen eine völlig verschiedene. Nach der Schwarmtheorie handelt es sich um eine Zerstörung der erzwungenen Ordnung durch die Wärmebewegung und Rückkehr in den ungeordneten Zustand. Nach der Kontinuitätstheorie dagegen, die die Feldwirkung als eine Art elastischer Deformation auffaßt, existieren rücktreibende Kräfte, die die Ordnung des Ausgangszustandes wieder herstellen. Danach erscheint nun die Untersuchung des zeitlichen Verlaufs der physikalischen Eigenschaften der Schmelze unmittelbar nach dem Abschalten eines richtenden Magnetfeldes geeignet, zwischen beiden Theorien zu entscheiden. Allerdings muß man berücksichtigen, daß nach dem oben Gesagten das Bild der Schwarmtheorie durch die Wirkung am Rande kompliziert wird. Doch ist es möglich, diese Randwirkung durch Verwendung verschieden dicker Präparate zu eliminieren.

Hier, wo es sich um eine Registrierung handelt, erscheint nun die Messung der Lichtdurchlässigkeit am bequemsten. Bekanntlich ist die Durchlässigkeit der flüssig-kristallinen Präparate im Gebiet des gelben Lichts bereits ziemlich klein, erfährt aber durch die magnetische Orientierung für die Beobachtung in der Feldrichtung eine erhebliche Vergrößerung[2]). Es wurde daher die Lichtzerstreuung der anisotropen Schmelze des p-Az-

[1]) Siehe vor allem A. v. Wijk, Ann. d. Phys. (5) **7**, 879, 1929. — [2]) P. Bose, Phys. ZS. **12**, 60, 1911.

oxyanisols für Na-Licht nach vorhergegangener magnetischer Orientierung als Funktion der Zeit untersucht.

An die Apparatur werden dabei zwei Hauptanforderungen gestellt. Einmal ist es notwendig, jeden remanenten Magnetismus zu vermeiden. Dazu wurde das reine Stromfeld einer stromdurchflossenen Spule benutzt, und es gelang, mit einem Strom von 20 Amp. während einiger Minuten ein Magnetfeld von etwa 1600 Gauß ohne übermäßige Erwärmung aufrechtzuerhalten. Besondere Aufmerksamkeit aber mußte der Verminderung der Trägheit der Apparatur für die Messungen des durchgelassenen Lichtes gewidmet werden. Es wurde deshalb ein Selensilber-Photoelement verwendet in Verbindung mit einem Mollschen Galvanometer und die Ausschläge auf einer schnellaufenden Trommel registriert. In diesem Falle ist die Trägheit der Anordnung allein durch die Schwingungsdauer des Galvanometers gegeben, die mit 0,8 Sekunden genügend klein war. Die Durchlässigkeit wurde dann in der Weise berechnet, daß der jeweilige Galvanometerausschlag durch den vorher für die isotrope Schmelze gemessenen Wert dividiert wurde.

Die Küvetten mit der Schmelze befanden sich in der Mitte der Magnetspule in einem kleinen elektrischen Ofen und wurden in der Richtung der Spulenachse von dem Licht einer Na-Glimmlampe durchsetzt. Sie waren zwecks Erreichung größter Sauberkeit und Einheitlichkeit der Randwirkung ohne jedes Bindemittel aus mikroskopischen Objektträgern zusammengeschmolzen, in der Weise, daß zwei solche Platten unter Zwischenfügen von genau auf die gewünschte Dicke gezogenen Kupferdrähten (und bei größeren Dicken auch unter Zwischenlegen von Glasstreifen längs des Randes) aufeinander gelegt, vorsichtig auf etwa 400° C erhitzt und dann mit einer Stichflamme ringsherum zum Zusammenfließen gebracht wurden. Die Kupferstückchen wurden nach dem Erkalten mit Salpetersäure herausgelöst, und es gelang so, Küvetten von 0,1 bis 2,0 mm Dicke mit gut planen Glasflächen herzustellen.

Beim Anlegen des Feldes wurde bei dem 0,1 mm dicken Präparat dieselbe vorübergehende Durchlässigkeitsverminderung beobachtet, die Moll und Ornstein[1]) schon früher in dünnen Präparaten fanden und als Zerstörung der durch die Randwirkung hervorgerufenen Ordnung der Schwärme parallel zu der Wand deuteten. Bei einem Felde von nur 500 Gauß blieb sogar eine gegenüber dem feldlosen Zustand kleinere Durchlässigkeit bestehen. Bei 0,3 mm Dicke war die vorübergehende Durchlässigkeits-

[1]) W. J. H. Moll u. L. S. Ornstein, Proc. Akad. Amsterdam **19**, 315, 1916.

verminderung beim Anlegen des Feldes aber nur noch andeutungsweise zu erkennen, und bei noch dickeren Präparaten fehlte sie völlig. Erwartungsgemäß zeigt sich der Unterschied der verschieden dicken Präparate aber noch ausgeprägter im Verlauf der Durchlässigkeit nach dem Abschalten des Magnetfeldes. In Fig. 1 ist dieser Verlauf dargestellt, und zwar in der Weise, daß die zuvor durch das Magnetfeld herbeigeführte Durchlässigkeitserhöhung überall gleich 100 gesetzt wurde. Die auffallende Verschiedenheit in dem Verhalten der verschieden dicken Präparate ist nur vom Standpunkte der Schwarmtheorie aus zu verstehen, in dem Sinne, daß der erzwungen homogene Teil am Rande mit wachsender Dicke des Präparates in seiner Wirksamkeit mehr und mehr zurücktritt. Bei 0,1 mm kann die Erscheinung fast elastisch genannt werden. Die vorübergehende Durchlässigkeitsverminderung, die beim Einschalten eintritt, ist auch beim Abschalten des Feldes wieder vorhanden. Bei den dickeren Präparaten verläuft die Lichtdurchlässigkeit dagegen monoton. Das elastische Verhalten der Schmelze ist also auf eine ganz dünne Schicht vor den Gefäßwänden beschränkt. Zugleich zeigt sich, daß es mit wachsender Dicke immer länger dauert, bis die durch das Magnetfeld herbeigeführte Durchlässigkeitserhöhung wieder verschwindet. Wir können das so deuten, daß die Desorientierung nach der unmittelbar nach dem Abschalten des Feldes erfolgten Zerstörung der magnetischen Ordnung am Rande nur langsam nach der Mitte des Präparates hin fortschreitet, so daß es um so länger dauert, bis der ungeordnete Zustand und mit ihm die Trübung sich wieder einstellt, je dicker das Präparat ist. Dieses Verhalten steht aber durchaus damit in Einklang, daß es die Wärmebewegung ist, die die magnetische Ordnung wieder zerstört.

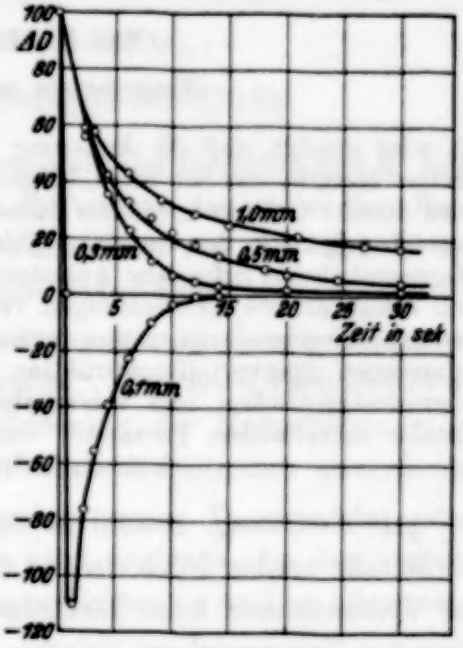


Fig. 1. Zeitliches Abklingen der durch ein magnetisches Feld herbeigeführten Durchlässigkeitserhöhung der anisotropen Schmelze von p-Azoxyanisol für Na-Licht bei verschiedenen Schichtdicken.

Wir glauben daher, durch diese Versuche ein neues Argument für die Schwarmtheorie und damit für die Auffassung der „Flüssigen Kristalle" als Flüssigkeiten gewonnen zu haben.

Zur Theorie der Hall-, Nernst-, Ettingshausen- und Righi-Leduc-Effekte.

(Verallgemeinerung des Gesetzes von der ferromagnetischen Anisotropie.)

Von **N. Akulov** in Moskau.

(Eingegangen am 7. Dezember 1933.)

Es wird gezeigt, daß die Änderung der thermoelektrischen Kraft ferromagnetischer Metalle, die bei deren Magnetisierung oder Dehnung entsteht, bedingt wird durch: 1. Anisotropie der Kristalle und 2. Richtungsänderung der resultierenden Spine in den einzelnen Kristallgebieten. — Das schon früher für die Magnetostriktion gefundene Anisotropiegesetz wird hier auf thermomagnetische und einige andere Erscheinungen verallgemeinert. — Unter Benutzung des verallgemeinerten Anisotropiegesetzes und der vom Verfasser und Kondorski gefundenen Spinverteilungsfunktion wird die Abhängigkeit verschiedener die thermomagnetischen und thermoelastischen Eigenschaften ferromagnetischer Metalle betreffenden Parameter von der Magnetisierungsintensität und von elastischen Spannungen gegeben.

§ 1. Einleitung. Sowohl die elektrische wie auch die Wärmeleitfähigkeit der Metalle werden durch ein und denselben Faktor bedingt, nämlich durch das Vorhandensein freier Elektronen. Dieser Umstand bewirkt einen bestimmten Zusammenhang zwischen dem elektrischen und dem thermischen Strom.

Bei Anlegung eines Temperaturgradienten ($\mathfrak{G}_t$) kann nicht nur ein Wärmestrom ($\mathfrak{U}_t$), sondern im allgemeinen auch ein elektrischer Strom ($\mathfrak{U}_e$) auftreten.

Entsprechend kann bei Anlegung eines elektrischen Feldes (eines Gradienten $\mathfrak{G}_e$ des elektrischen Potentials) unter bestimmten Bedingungen auch ein thermischer Strom auftreten.

Wir können daher folgende zwei Gleichungen hinschreiben:

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{U}_e &= \mathfrak{L}_{ee}\,\mathfrak{G}_e + \mathfrak{L}_{et}\,\mathfrak{G}_t,\\ \mathfrak{U}_t &= \mathfrak{L}_{tt}\,\mathfrak{G}_t + \mathfrak{L}_{te}\,\mathfrak{G}_e.\end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Darin ist $\mathfrak{L}_{ee}$ die elektrische Leitfähigkeit, $\mathfrak{L}_{tt}$ die Wärmeleitfähigkeit, $\mathfrak{L}_{et}$ ein Koeffizient, der die thermoelektrische Kraft, $\mathfrak{L}_{te}$ ein Koeffizient, der die elektrothermische Kraft (eine im allgemeinen sehr kleine Größe) charakterisiert.

Bei Anlegung eines Magnetfeldes $\mathfrak{H}$ ändert sich sowohl $\mathfrak{U}_e$ wie $\mathfrak{U}_t$ in bezug auf Größe und Richtung bei unverändertem $\mathfrak{G}_e$ und $\mathfrak{G}_t$.

Bezeichnen wir durch $\mathfrak{u}_e$ und $\mathfrak{u}_t$ die Zunahme der Ströme $\mathfrak{U}_e$ und $\mathfrak{U}_t$ und durch $\mathfrak{A}_{xy} = \Delta \mathfrak{L}_{xy}$ die Zunahme der Koeffizienten $\mathfrak{L}_{xy}$, so bekommen wir nach (1) die Gleichungen:

$$(\mathfrak{U}_e)_{\mathfrak{g}_t = 0} = \mathfrak{A}_{ee}\, \mathfrak{G}_e \text{ (Hall-Effekt)}, \tag{2}$$

$$(\mathfrak{U}_t)_{\mathfrak{g}_e = 0} = \mathfrak{A}_{tt}\, \mathfrak{G}_t \text{ (Righi-Leduc-Effekt)}, \tag{3}$$

$$(\mathfrak{U}_e)_{\mathfrak{g}_t = 0} = \mathfrak{A}_{et}\, \mathfrak{G}_t \text{ (Nernst-Effekt)}, \tag{4}$$

$$(\mathfrak{U}_t)_{\mathfrak{g}_t = 0} = \mathfrak{A}_{te}\, \mathfrak{G}_e \text{ (Ettingshausen-Effekt)}. \tag{5}$$

Da die Richtung von $\mathfrak{u}$ im allgemeinen mit der Richtung von $\mathfrak{G}$ nicht zusammenfällt, stellen die Koeffizienten $\mathfrak{A}$ Tensoren dar, wobei ihre Komponenten für ferromagnetische Metalle Funktionen von der Größe J und Richtung $\mathfrak{s}$ der Magnetisierung (des resultierenden Spins) sind.

Gemäß der Abhängigkeit von $\mathfrak{s}$ haben wir zwei Grundgruppen von Effekten: die „ungeraden" und die „geraden". Im ersten Falle ändert der Strom sein Vorzeichen bei Richtungsänderung der Magnetisierung; im zweiten Falle bleiben Größe und Vorzeichen des Stromes unverändert.

Daher kann der Tensor $\mathfrak{A}$ als Summe zweier Tensoren dargestellt werden; die Komponenten des ersteren sind ungerade, die des letzteren sind gerade Funktionen der Magnetisierungsrichtung $\mathfrak{s}$ und im allgemeinen des Magnetfeldes.

Unter gewissen Voraussetzungen physikalischen Charakters kann man, ausgehend von den Symmetrieeigenschaften der Kristalle eines gegebenen Systems, die allgemeine Form dieser Tensorkomponenten ableiten und die Abhängigkeit der ungeraden und geraden Effekte (Hall-, Righi-Leduc-, Nernst- und Ettingshausen-Effekt) von der Feldintensität und der Magnetisierung finden.

Was die ungeraden Effekte anbetrifft, so gehen die nach dieser Methode für sie gewonnenen Gleichungen nicht weit über das hinaus, was schon aus anderen Theorien bekannt ist; deshalb werden wir diese Effekte hier von der Betrachtung ausschließen.

Anders steht die Sache mit den geraden Effekten. Wir werden zeigen, daß diese Effekte durch die Anisotropie der Kristalle bedingt werden.

Wir werden für sie ein allgemeines Anisotropiegesetz ableiten und dann, unter Benutzung der vom Verfasser und Kondorski angegebenen Spinverteilungsfunktionen für deformierte ferromagnetische Kristalle eine Abhängigkeit von der Magnetisierungsintensität J und von der Größe der elastischen Spannungen F finden.

§ 2. Anisotropiegesetz für die geraden Effekte. Wir betrachten im folgenden die Projektion $\mathfrak{u}_\mathfrak{r}$ des zur Einheit des Gradienten $\mathfrak{G}$ gehörigen Stromes $\mathfrak{u} = \frac{\mathfrak{U}}{|\mathfrak{G}|}$ auf die Richtung des Einheits-Radiusvektors $\mathfrak{r}$.

Aus (2) und (5) haben wir:

$$\mathfrak{u}_\mathfrak{r} = \mathfrak{A}\,\mathfrak{g}\,\mathfrak{r}, \tag{6}$$

wo $\mathfrak{g} = \frac{\mathfrak{G}}{|\mathfrak{G}|}$.

In aufgelöster Form sieht Formel (6) folgendermaßen aus:

$$\begin{aligned}\mathfrak{u}_\mathfrak{r} = {} & A_{11}g_1r_1 + A_{22}g_2r_2 + A_{33}g_3r_3 + A_{12}g_1r_2 + A_{21}g_2r_1 \\ & + A_{23}g_2r_3 + A_{32}g_3r_2 + A_{31}g_3r_1 + A_{13}g_1r_3.\end{aligned} \tag{7}$$

Betrachten wir ein Gebiet spontaner Magnetisierung. Es sei $\mathfrak{s}_{(s_1, s_2, s_3)}$ die Richtung des resultierenden Spins für dieses Gebiet; dann besteht unsere Aufgabe in der Auffindung der Abhängigkeit der A_{ij} von den s_i. Hierzu betrachten wir das Spiegelbild der Vektoren $\mathfrak{g}$ und $\mathfrak{r}$ in bezug auf die Ebene (100), d. h. wir ändern das Vorzeichen von g_1, r_1, s_1 im Ausdruck (7). Da die Ebene (100) eine Symmetrieebene des Kristalls ist, darf sich Größe und Vorzeichen von $\mathfrak{u}_x$ nicht ändern.

Aus (7) folgt dann, daß A_{11}, A_{23} und A_{32} gerade Funktionen, A_{12}, A_{21}, A_{13} dagegen ungerade Funktionen von s sind.

Ferner finden wir aus der Betrachtung der Spiegelbilder in bezug auf die Ebenen (010) und (001), daß $\mathfrak{u}_\mathfrak{r}$ sich bei Vorzeichenänderung von g_2, r_2, $\overline{s_2}$ und g_3, r_3, $\overline{s_3}$ nicht ändern darf.

Hieraus folgt, daß A_{ii} ($i = 1, 2, 3$) gerade, A_{ij} ($ij = 1, 2, 3$) ungerade Funktionen von s_i sind.

Wenn wir A_{ij} in eine Reihe entwickeln, erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} A_{ii} &= a_{i0} + a_{i1}s_1^2 + a_{i2}s_2^2 + a_{i3}s_3^2, \\ A_{ij} &= a_{ij}s_is_j. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Bei dieser Entwicklung beschränken wir uns auf Glieder bis zur zweiten Ordnung von s_i [1]).

Betrachten wir jetzt die Spiegelbilder in bezug auf die Ebenen (110), (101), (011). Wenn wir im Ausdruck (8) s_k in s_j ($k, j, i = 1, 2, 3$) verwandeln und umgekehrt, müssen wir für A_{ii} einen unveränderten Wert erhalten.

Ebenso darf sich A_{ij} bei Vertauschung von s_i und s_j nicht ändern.

---

[1]) Die Verallgemeinerung auf den Fall höherer Ordnungen und eines beliebigen Systems bringt weder prinzipielle noch praktische Schwierigkeiten.

Aus (8) finden wir daher folgende Ausdrücke für die Komponenten des Tensors $\mathfrak{A}$:

$$\left.\begin{aligned} A_{ii} &= a_0 + a_i s_i^2, \\ A_{ij} &= a_2 s_i s_j, \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

wo a_1 und a_2 Anisotropiekonstanten sind.

Somit erhalten wir den symmetrischen Tensor der ferromagnetischen Anisotropie, der vom Verfasser für die Magnetostriktion schon im Jahre 1928 gefunden wurde[1]).

Wenn man die Werte dieser Tensorkomponenten in (7) einsetzt, so ergibt sich das allgemeine Anisotropiegesetz für Kristalle des regulären Systems:

$$\begin{aligned} u_\tau = a_0 &+ a_1 (s_1^2 g_1 r_1 + s_2^2 g_2 r_2 + s_3^2 g_3 r_3) \\ &+ a_2 [s_1 s_2 (g_1 r_2 + g_2 r_1) + s_2 s_3 (g_2 r_3 + g_3 r_2) + s_3 s_1 (g_3 r_1 + g_1 r_3)]. \end{aligned} \tag{I}$$

§ 3. Die Eigenschaften der magnetisch „weichen" Metalle. Formel (I) bezieht sich auf einen Kristall, der bis zur Sättigung magnetisiert ist.

Falls die Sättigung nicht erreicht ist, ist sie auf den ganzen Kristall unmittelbar nicht anwendbar, dagegen ist sie richtig für das beliebige Gebiet spontaner Magnetisierung im Kristall.

Wenn dann die Verteilungsfunktion für die Richtungen $\mathfrak{s}$ der spontanen Magnetisierungsvektoren im Innern des Kristalls bekannt ist, können wir unter Benutzung von (I) einen Mittelwert von u_τ für den ganzen Kristall bestimmen.

Im Falle magnetisch weicher Materialien, d. h. wenn $H_{\text{koerz.}}/H_{\text{krit.}}$ klein ist[2]), geht der Übergang des Spins aus der Lage längs einer der Richtungen leichter Magnetisierung in eine andere schon bei sehr schwachen Feldern vor sich[3]) (Inversion).

Der magnetische Zustand des Kristalls kann dann durch die relative Anzahl n_i der Spinfäden längs den verschiedenen Achsen leichter Magnetisierung gegeben werden. Wegen gleichmäßiger Magnetisierung der einzelnen Gebiete des Kristalls (Spinfäden) ist diese Anzahl proportional dem relativen Kristallvolumen, in dem die Spinfäden parallel der i-Achse gerichtet ist.

---

[1]) N. Akulov, ZS. f. Phys. **52**, 389, 1928. — [2]) Siehe N. Akulov, ebenda **81**, 790, 1933. — [3]) Im Falle magnetisch harter Materialien liegt die Sache anders. Wie in der Theorie der Hysterese gezeigt wurde, geht hier der Spin aus einer Richtung leichter Magnetisierung in eine andere nur bei starken Feldern über. Dieser Übergang stellt einen irreversiblen Drehprozeß dar. — Dabei erhält man Hysteresiserscheinungen, die leicht nach den früher gegebenen Methoden berechnet werden können.

Diese Verteilungsfunktion n_i wurde vom Verfasser und Kondorski für Kristalle mit sechs (Fe) und acht (Ni) Richtungen leichter Magnetisierung angegeben.

Im ersten Falle hat man

$$n_i = \frac{1}{6} + \frac{1}{2} s_i \frac{J}{J_\infty} + \frac{1}{6} \frac{\chi_0}{J_\infty} (3 v_i^2 - 1) \varkappa_1 F + \frac{1}{4} (3 s_i^2 - 1) \left(\frac{J}{J_\infty}\right)^2; \quad (10)$$

hier sind J die Magnetisierungsintensität, $s_1 s_2 s_3$ die Komponenten der Spinrichtung in bezug auf die tetragonalen Kristallachsen (Achsen leichterer Magnetisierung), J_∞ die Sättigungsintensität, χ_0 die Anfangssuszeptibilität (pro cm^3), F die elastische Zugkraft, $\mathfrak{v}$ (v_1, v_2, v_3) ihre Richtung relativ zu den tetragonalen Achsen, $\varkappa_1$ der erste Anisotropieparameter (a_1) in Anisotropieformel für die Magnetostriktion.

Die Formel (9) ergibt die Zahlen n_i $(i = 1, 2, 3)$ für die drei tetragonalen Richtungen [100], [010] und [001].

Ändert man in (9) das Vorzeichen bei s_i, so erhält man die entsprechenden Zahlen $\bar{n}_i$ für die antisymmetrischen Richtungen $[\bar{1}00]$, $[0\bar{1}0]$ und $[00\bar{1}]$, d. h.

$$\bar{n}_i = n_1 - s_i \frac{J}{J_\infty}. \quad (11)$$

Die Projektion u_τ in Formel (10) bezieht sich auf ein einzelnes Gebiet spontaner Magnetisierung.

Nimmt man an, daß man die Projektion u_τ für den ganzen Kristall additiv aus den entsprechenden Projektionen u_τ für die einzelnen Spinfäden erhält, so ergibt sich:

$$u_\tau = \sum_i (u_\tau)_i n_i + \sum (\bar{u}_\tau)_i \bar{n}_i. \quad (12)$$

Bei $\mathfrak{s} \parallel [100]$ hat man $s_1 = 1$, $s_2 = s_3 = 0$ und das Anisotropiegesetz ergibt dann $(u_\tau)_1 = a_0 + a_1 g_1 r_2$, ebenso auch $(u_\tau)_2 = a_0 + a_2 g_2$ und im allgemeinen $(u_\tau)_i = a_0 + g_i r_i$. Man findet also nach (12):

$$u_\tau = a_0 + a_1 [(n_1 + \bar{n}_i) g_i r_1 + (n_2 + \bar{n}_2) g_2 r_2 + (n_3 + \bar{n}_3) g_3 r_3]. \quad (13)$$

Daraus kann man die Veränderung berechnen, die die Projektion u_τ bei beliebiger Veränderung der Spinverteilung erleidet.

Bezeichnen wir durch α die Veränderung $u_\tau - (u_\tau)_{n_i = \frac{1}{6}}$ der Projektion bei dem Übergang von gleichmäßiger Verteilung der Spinfäden zu einer beliebigen Verteilung; dann erhält man nach (13)

$$\alpha = a_1 [(n_1 + \bar{n}_1 - \tfrac{1}{3}) g_1 r_1 + (n_2 + \bar{n}_2 - \tfrac{1}{3}) g_2 r_2 + (n_3 + \bar{n}_3 - \tfrac{1}{3}) g_3 r_3]. \quad (14)$$

Setzt man jetzt in (14) $n_1 = 1$, $n_2 = n_3 = n_i = 0$ und $g_1 = r_1 = 1$ (diese Verteilung entspricht $J = J_\infty \parallel [100]$), so findet man

$$a_1 = \tfrac{3}{2}(\alpha)_{J=J_\infty \parallel [100]} \equiv \tfrac{3}{2}\alpha_\infty . \tag{15}$$

Die Formeln (10) bzw. (15) können auch auf die Magnetostriktion λ angewandt werden. In diesem Falle hat a_1 die spezielle Bezeichnung $\varkappa_1$. Man hat also nach (15):

$$\varkappa_1 = \tfrac{3}{2}(\lambda)_{J=J_\infty \parallel [100]} \equiv \tfrac{3}{2}\lambda_\infty . \tag{16}$$

Setzt man jetzt n_i und $\bar{n}_i$ aus (10) und (11) in (14) ein und benutzt man dabei (15) und (16), so findet man:

$$\left.\begin{aligned} &\alpha = \alpha_J + \alpha_F, \\ &\text{worin} \\ &\alpha_J = \frac{3}{4}\frac{\alpha_\infty}{J_\infty^2}[(3s_1^2-1)g r_1 + (3s_2^2-1)g_3 r_2 + (3s_3^2-1)g_2 r_3]J^2, \\ &\text{und} \\ &\alpha_F = \frac{3}{4}\frac{\alpha_\infty \lambda_\infty \chi_0}{J_\infty^2}[(3\nu_1^2-1)g_1 r_1 + (3\nu_2-1)g_2 r_3 + (3\nu_3^2-1)g_3 r_3]F. \end{aligned}\right\} \text{(II)}$$

Bevor wir zur Diskussion der für die Kristalle mit sechs Achsen leichterer Magnetisierung erhaltenen Resultate übergehen, betrachten wir die Einkristalle mit acht Achsen leichterer Magnetisierung (Ni).

Die Verteilungsfunktion wird in diesem Falle durch die folgenden Formeln ausgedrückt; für die [1 1 1]-Richtung:

$$\left.\begin{aligned} n_0 &= \frac{1}{8} + \frac{\sqrt{3}}{8}(s_1+s_2+s_3) + \frac{1}{4}\frac{\chi_0 \varkappa_2}{J_\infty^2}(v_1 v_2 + v_2 r_3 + v_3 v_1)F \\ &\qquad + \frac{3}{8}(s_1 s_2 + s_2 s_3 + s_3 s_1)\frac{J}{J_\infty} \\ &\text{und} \\ \bar{n}_0 &= n_0 - \frac{\sqrt{3}}{4}(s_1+s_2+s_3). \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Für die $[\bar{1}\,1\,1]$- und $[1\,\bar{1}\,1]$-Richtungen erhält man n_i, indem man das Vorzeichen entweder von s_1, v_1 oder s_2, v_2 oder s_3, v_3 ändert.

In gleicher Weise wie die Formel (14) abgeleitet wurde, erhält man unter Benutzung von (10) und (17) die entsprechende Formel für den Fall der acht Achsen leichterer Magnetisierung:

$$\begin{aligned} \alpha = \frac{a_2}{3}\{&(n_0+\bar{n}_0-\tfrac{1}{4})[g_1 r_2 + g_2 r_1) + (g_2 r_3 + g_3 r_2) + (g_3 r_1 + r_3 g_1)] \\ &+ (n_1+\bar{n}_1-\tfrac{1}{4})[-(g_1 r_2 + g_2 r_1) + (g_2 r_3 + g_3 r_2) - (g_3 r_1 + r_3 g_1)] \\ &+ (n_2+\bar{n}_2-\tfrac{1}{4})[-(g_1 r_3 + g_2 r_1) - (g_2 r_3 + g_3 r_3) + (g_3 r_1 + r_3 g_1)] \\ &+ (n_3+\bar{n}_3-\tfrac{1}{4})[(g_1 r_2 + g_2 r_1) - (g_2 r_3 + g_3 r_2) - (g_3 r_1 + r_3 g_1)]\}. \end{aligned} \tag{18}$$

Bezeichnen wir wieder mit α_∞ den Wert von α bei Magnetisierung bis zur Sättigung in der Richtung leichterer Magnetisierung. Setzt man dann in (18) $n_0 = 1$, $g_i = r_i = \frac{1}{\sqrt{8}}$ an, so ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} \tfrac{3}{2}\alpha_\infty &\equiv \tfrac{3}{2}(\alpha)_{J=J_\infty \parallel [111]} = a_2 \\ \tfrac{3}{2}\lambda_\infty &\equiv \tfrac{3}{2}(\lambda)_{J=J_\infty \parallel [111]} = \varkappa_2. \end{aligned}\right\} \quad (19)$$

bzw.

Führt man jetzt die Werte n_i und $\bar{n}_i$ aus (17) in (18) ein und benutzt dabei (19), so ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} &\alpha = \alpha_J + \alpha_F, \\ &\text{worin} \\ &\alpha_J = \frac{3}{2}\frac{\alpha_\infty}{J_\infty^2}[(g_1r_2+g_2r_1)s_1s_2+(g_2r_3+g_3r_2)s_2s_3+(g_3r_1+g_1r_3)s_3s_1]J^2 \\ &\text{und} \\ &\alpha_F = \frac{3}{2}\frac{\alpha_\infty\lambda_\infty\chi_0}{J_\infty^2}[g_1r_2+g_2r_1)v_1v_2+g_2r_3+g_3r_2)v_2v_3+(g_3r_1+g_1r_3)v_3v_1]F. \end{aligned}\right\} \quad (III)$$

§ 4. Wechselseitige Beziehung zwischen den thermomagnetischen und thermoelastischen Effekten und der Magneto- und Mechanostriktion (erste Regel). Sämtliche magnetischen und elastischen Effekte in Einkristallen lassen sich durch die Formeln I, II und III ausdrücken, welche somit eine universelle Bedeutung erhalten. Diese Formeln sind insbesondere auf die folgenden magnetischen Effekte anwendbar:

1. den geraden Hall-Effekt,
2. „ „ Nernst-Effekt,
3. „ „ Ettingshausen-Effekt,
4. „ „ Righi-Leduc-Effekt,
5. „ „ Joule-Effekt (Magnetostriktion).

Bei den ersten vier Effekten bedeutet $\mathfrak{g}$ die Richtung des elektrischen oder thermischen Potentialgradienten, α_1, α_∞ die Änderungen der elektrischen oder thermischen Stromdichte zwischen zwei längs der Richtung $\mathfrak{r}$ liegenden Punkten, die durch Magnetisierung oder elastische Spannung entstehen[1]). Hierbei bezieht sich α_∞ auf den Fall der Magnetisierung bis zur Sättigung in der Richtung leichterer Magnetisierung.

Die Formeln für α_F ergeben die entsprechenden elastischen Effekte, d. h. die Änderung der elektrischen oder thermischen Leitfähigkeit und die

[1]) Die Änderung der Stromdichte, bei den konstanten Potentialgradienten $\mathfrak{G}_e$ und $\mathfrak{G}_t$, kann als Maß der Änderung der Koeffizienten L_{ee}, L_{tt}, L_{et} und L_{te} betrachtet werden [siehe Formel (1)].

Änderung des thermoelektrischen oder elektrothermischen Koeffizienten unter der Wirkung schwacher elastischer Spannung.

Im fünften Falle aber zeigt der Einheitsvektor $\mathfrak{g}$ die Anfangslage des Kristallpunktes, dessen Verschiebung zu messen ist; α bedeutet die Projektion dieser Verschiebung auf die Richtung $\mathfrak{r}$; α_F ist die Mechanostriktion; α_J die Magnetostriktion.

Bezeichnet man durch C_J den Koeffizient bei J^2 und durch C_J den Koeffizient bei F (in den Formeln II und III), so ergibt sich bei $\mathfrak{v} \parallel \mathfrak{r} \parallel \mathfrak{g}$:

$$\frac{C_F}{C_J} = \chi_0 \lambda_\infty . \tag{20}$$

d. h. *das Verhältnis C_F/C_J für sämtliche gerade Effekte der Anfangssuszeptibilität $\left(\chi_0 = \frac{\mu_0 - 1}{4\pi}\right)$ und der Magnetostriktion λ_∞ bei der Magnetisierung des Kristalls ist bis zur Sättigung in der Richtung leichterer Magnetisierung proportional.*

Diese Regel gilt auch für polykristallinische Metalle.

Für den Fall, daß die Achsen der Kristallite im Polykristall gleichmäßig verteilt sind, erhält man bei der Benutzung von II und III durch Bildung der Mittelwerte die folgenden Ausdrücke für diese Koeffizienten (bei $\mathfrak{r} \parallel \mathfrak{v} \parallel \mathfrak{g}$):

$$\left.\begin{aligned} C_F &= \frac{3}{5} \frac{\alpha_\infty}{J_\infty} \chi_0 \lambda_\infty , \\ C_J &= \frac{3}{5} \frac{\alpha_\infty}{J_\infty^2} . \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

§ 5. Eine allgemeine Beziehung zwischen longitudinalen und transversalen geraden Effekten (zweite Regel). Wir betrachten drei Messungsrichtungen $\mathfrak{r}_1, \mathfrak{r}_2, \mathfrak{r}_3$, die zueinander senkrecht stehen, d. h.:

$$\left.\begin{aligned} \sum r_i^2 &= 1, \\ \sum r_i r_j &= 0. \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Die Messungsergebnisse für $u_\mathfrak{r}$, die sich auf diese Richtungen beziehen, seien mit u_1, u_2, u_3 bezeichnet. Hierbei ist angenommen, daß $\mathfrak{g} \parallel \mathfrak{r}$ gerichtet ist.

Addiert man die Werte von u_i und berücksichtigt man I und (22), so ergibt sich:

$$u_1 + u_2 + u_3 = 3 a_0 + a_i , \tag{23}$$

d. h. die Summe $\sum_i u_i$ ist von der Spinrichtung unabhängig. Geht man also von einer beliebigen Spinverteilung zu einer anderen Verteilung über, so erhält man für die Summe der Differenzen $u_i'' - \bar{u}_i' = \alpha$

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 0, \tag{24}$$

d. h. die Summe der Messungsresultate α_i für drei zueinander senkrechte Messungsrichtungen ist gleich Null.

Bei der Anwendung dieser Regel auf die polykristallinischen Metalle erhält man

$$\alpha_\perp = -\tfrac{1}{2}\alpha_\parallel \text{ (zweite Regel).} \tag{24'}$$

Hier ist $\alpha_\perp$ das Meßergebnis bei der zum Potentialgradienten $\mathfrak{g}$ senkrechten Magnetisierung und $\alpha_\parallel$ das bei der parallelen Magnetisierung.

§ 6. Die möglichen Abweichungen von beiden Regeln. Die Abweichungen von der ersten Regel können 1. durch Hysteresiserscheinungen, 2. durch innere Spannungen und 3. durch Ungleichmäßigkeit der Spinverteilung bei $F = J = 0$ (innere Remanenz) verursacht werden.

Wir haben angenommen, daß in kleinen Feldern der Inversionsprozeß vor sich geht, und nur in stärkeren Feldern der reversible Drehprozeß. Im allgemeinen aber hat man bei $H_{\text{koerz.}} \neq 0$ Abweichungen von diesem einfachen Schema: nämlich zuerst geht der Drehprozeß (der auch irreversibel sein kann) vor sich, dann der Inversionsprozeß und schließlich der reversible Drehprozeß. In diesem Falle erhält man eine Abweichung von den Formeln II und III.

Was die zweite Regel anbetrifft, so spielen hier die beiden oben genannten Faktoren keine wichtige Rolle.

Abweichungen von der zweiten Regel können durch eine andere Ursache entstehen, nämlich durch das Vorhandensein einiger, wenn auch kleiner, Korrektionsglieder in den Formeln (g) für die Tensorkomponenten a_{ij}. Bei der Entwicklung von a_{ij} nach s_i kann man neben den Gliedern zweiter Ordnung auch die Glieder höherer Ordnung in Betracht ziehen.

Bei der Berücksichtigung der in § 2 abgeleiteten Eigenschaften der Tensorkomponenten A_{ij} erhält man die folgenden Formeln für die symmetrischen Korrektionsglieder vierter Ordnung:

$$\left.\begin{aligned} A'_{ii} &= a_3 s_i^4 + a_4 \sum_k s_k^4, \\ A'_{ij} &= a_6 s_i s_j (1 - s_i^2 - s_j^2). \end{aligned}\right\}$$

Setzt man diese Ausdrücke in (7) ein, so erhält man die Korrektionsglieder für das Anisotropiegesetz.

Bei $\mathfrak{g} \parallel \mathfrak{r}$ sind sie quadratisch in $\mathfrak{g}_i$ und im allgemeinen biquadratisch in s_i.

Ein Versuch, die Korrektionsglieder zu dem vom Verfasser für die Magnetostriktion und den geraden Hall-Effekt[1]) gefundenen Anisotropiegesetz abzuleiten, wurde von Gans und Harlem[2]) unternommen. Sie gehen aber von der willkürlichen Annahme aus, daß die Widerstandsänderung quadratisch in $\mathfrak{g}_i$ ist, nicht aber die Änderung der Stromdichte oder der Leitfähigkeit, wie es für $\mathfrak{g} \parallel \mathfrak{r}$ aus unserer Theorie folgt.

Infolgedessen sind die von Gans und Harlem gefundenen Formeln unrichtig. Praktisch ist aber der Fehler nicht sehr groß.

Im Falle des Vorhandenseins der Tensorkomponenten vierter Ordnung erhält man eine Abweichung von der Formel I und damit auch von der zweiten Regel.

Zum Schluß gestatte ich mir zu bemerken, daß diese Theorie, besonders was die thermomagnetischen Erscheinungen anbetrifft, einer vielseitigen Prüfung bedarf, weil sie stark von der üblichen Betrachtungsweise abweicht.

Werden aber die Grundannahmen der Theorie experimentell bewiesen, so erhält man eine Möglichkeit, die wichtigen Eigenschaften der Ferromagnetika nicht nur zu erklären, sondern auch zu berechnen[3]).

Moskau, Magnetisches Laboratorium des Physikalischen Instituts der Universität.

Anmerkung bei der Korrektur. Die inzwischen im hiesigen Laboratorium von Chramov und Lwova für die thermomagnetischen und thermoelastischen Effekte am Ni und Fe durchgeführten Messungen haben die Richtigkeit der ersten Regel gezeigt.

---

[1]) N. Akulov, ZS. f. Phys. **59**, 254, 1930; **80**, 693, 1933. (In der ersten Mitteilung wurden für den Hall-Effekt nur Formeln für $\mathfrak{r} \parallel \mathfrak{g} \parallel \mathfrak{s}$ gegeben.) — [2]) R. Gans u. J. v. Harlem, Ann. d. Phys. **15**, 816, 1932. — [3]) Nahe dem Curie-Punkt hat man noch einen merklichen Einfluß des Paraprozesses und damit auch merkliche Abweichungen von den beiden Regeln.

Über die Struktur und den Gasgehalt von Nickelschichten, die durch kathodische Zerstäubung hergestellt sind[1]).

Von **Wilhelm Büssem** und **Friedrich Groß** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 22. Dezember 1933.)

Die Struktur von Nickelschichten ist hexagonal I, wenn sie in Wasserstoff durch kathodische Zerstäubung hergestellt werden; dagegen tetragonal und hexagonal II, wenn Stickstoff als Füllgas verwendet wird. Die Phase „hexagonal I" kann in die kubische Form, die Phase „tetragonal" in die Phase „hexagonal II" und diese wieder in die kubische übergeführt werden. Von der Reinheit der Gase und von der Temperatur während der Zerstäubung hängt es ab, ob die eine oder die andere Phase entsteht. Alle Schichten enthalten Wasserstoff. Menge und Art des gelösten Gases werden bestimmt.

Die Struktur von Nickelschichten, die durch kathodische Zerstäubung hergestellt waren, ist wiederholt untersucht worden. Der Befund war jedoch jedesmal ein anderer. G. Bredig, R. Allolio und E. Schwarz v. Bergkampf[2]) zerstäubten Nickel in Wasserstoff und Stickstoff, die Niederschläge waren hexagonal. I. D. Hanawaldt, L. R. Ingersoll, L. O. Sordahl und S. S. de Vinney[3]) fanden für Nickel, das in Wasserstoff zerstäubt war, ein flächenzentriertes kubisches, aber um 6% aufgeweitetes Gitter, in Stickstoff ein flächenzentriertes tetragonales Gitter und in Helium oder Argon das normale flächenzentrierte kubische. Nach G. P. Thomson[4]) ist Nickel, zerstäubt in Restgas oder in Argon, hexagonal. S. Valentiner und G. Becker[5]) und ebenso A. W. Hull[6]) finden für Nickel, zerstäubt in Wasserstoff, das normale flächenzentrierte kubische Gitter.

Infolge dieser sich widersprechenden Angaben erschien es uns wünschenswert, die Struktur von Nickelschichten in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen erneut zu prüfen und weiter Quantität und Qualität des sorbierten Gases zu untersuchen.

---

[1]) Man vergleiche die vorläufige Mitteilung ZS. f. Phys. **86**, 135, 1933. — [2]) G. Bredig u. R. Allolio, ZS. f. phys. Chem. **126**, 41, 1927; G. Bredig u. E. Schwarz v. Bergkampf, ZS. f. phys. Chem. (Bodenstein-Festband) 172, 1931. — [3]) L. R. Ingersoll u. S. S. de Vinney, Phys. Rev. (2) **26**, 86, 1925; I. D. Hanawaldt u. L. R. Ingersoll, Nature **119**, 234, 1927; L. R. Ingersoll u. L. O. Sordahl, Phys. Rev. (2) **32**, 649, 1928; L. R. Ingersoll, ebenda (2) **33**, 1094, 1929; L. R. Ingersoll u. I. D. Hanawaldt, ebenda (2) **34**, 972, 1929. — [4]) G. P. Thomson, Nature **123**, 912, 1929. — [5]) S. Valentiner u. G. Becker, Naturwissensch. **17**, 639, 1929, Heft 32. — [6]) A. W. Hull, Phys. Rev. (2) **10**, 691, 1917; (2) **14**, 540, 1919; (2) **17**, 571, 1921.

Die Nickelschichten wurden in üblicher Weise durch kathodische Zerstäubung gebildet. Die Kathode war eine kreisförmige Scheibe von 3 cm Durchmesser und 0,1 oder 0,3 mm Dicke aus Nickelblech, über dessen Beschaffenheit später Angaben gemacht werden. In 8 mm Entfernung von der Kathode befand sich die Auffangeplatte, ein ausgepustetes Glashäutchen von einigen μ Dicke oder ein Deckgläschen (2,4 cm $\times$ 3,2 cm) von 0,1 mm Dicke. Unter diesem befand sich zwischen dünnen Glimmerplatten ein flacher Heizkörper aus Chromnickeldraht. Die Auffangeplatte konnte so durch zusätzliche Heizung auf eine bestimmte Temperatur auch während der Zerstäubung gebracht werden. Es wurde in Wasserstoff, Stickstoff und in einem Gemisch von Neon und Helium zerstäubt. Wasserstoff wurde mittels eines im Bunsenbrenner glühenden Palladiumröhrchens eingelassen. Die anderen Gase wurden Bomben entnommen[1]).

Die *Herstellung der Schichten* ging vor sich, nachdem das Zerstäubungsgefäß mehrere Male mit dem betreffenden Gas ausgespült war oder im strömenden Gas. An der Röhre lagen etwa 1500 Volt Gleichspannung. War genügend lange zerstäubt, so wurde die Schicht nach Erkalten herausgenommen und am nächsten Tage oder später auf Struktur und Gasinhalt untersucht. Ein Einfluß der Zeit auf die hierbei gewonnenen Ergebnisse ließ sich nicht nachweisen.

1. Nickel in Wasserstoff zerstäubt (Tabelle 1).

1. Als Kathode wurde chemisch reines elektrolytisches Nickel (Kahlbaum) verwendet, bei einer Schicht (Nr. 22) ein Nickel, das im Vakuum umgeschmolzen war.

Der Zusatz „st" in der zweiten Spalte bedeutet „strömendes Gas". Der angegebene Druck ist der Anfangsdruck, bei dem die Stromstärke einreguliert wurde. Sind für den Druck zwei Werte angegeben, so bedeutet der erste den Druck zu Beginn der Entladung, der zweite den nach der in Spalte 5 angegebenen Zerstäubungszeit. Die Zerstäubungszeit wurde öfters in Intervalle eingeteilt (Spalte 6), um stärkere Erwärmung zu vermeiden und um die Gasfüllung zu erneuern und so Verunreinigung durch Fettdämpfe einzuschränken. Das war nicht nötig bei den Schichten 30, 31, 65, 66, bei denen Fettdämpfe und sonstige Verunreinigungen durch flüssige Luft ferngehalten wurden.

---

[1]) Der Stickstoff war reinster Lampenstickstoff, für dessen Überlassung Herrn Dr. Ewest (Osram-Ges.-Berlin) auch an dieser Stelle gedankt wird. Das Neon-Heliumgemisch (76% Neon und 24% Helium) war von der Ges. f. Lindes Eismaschinen A. G. Höllriegelskreuth bei München bezogen.

Tabelle 1.

Nickel in Wasserstoff zerstäubt.

1 Nr. der Schicht	2 Gasdruck mm Hg	3 Unterlage	4 Stromstärke Milliamp.	5 Zeit Min.	6 Intervalle Min.	7 Dicke der Schicht μ	8 Struktur	9 Temperatur °C	10 Bemerkungen
3	0,6 st	Glashaut	6	30	—	—	hexagonal	—	
4	0,6 st	Glashaut	6	30	—	—	hexagonal	—	
14	0,6 st	Deckglas	7,5	60	30 + 30	0,2	hexagonal	—	
22	0,56	Glashaut	5—6	60	15 + 45	—	hexagonal	165	
30	0,54	Glashaut	5—7	60	—	—	hexagonal	165	mit
31	0,56	Glashaut	5—6	75	—	—	hexagonal	145	flüss. Luft
40	0,56	Deckglas	6—8	195	15 + 60 + 60 + 60	—	hexagonal + kubisch	160	
51	0,56—0,71	Deckglas	5—7	60	?	0,3	hexagonal	—	
52 a	0,59—0,67	Quarzplättchen	6—7	60	30 + 30	1,0	hexagonal	—	
56	0,56—0,67	Deckglas	6—7	90	—	0,4—0,6	kubisch + hexagonal	165	
57	0,56	Deckglas	6	60	15 + 45	—	hexagonal	155	
58	0,56 st	Deckglas	6	75	20 + 55	—	hexagonal	130	
59	0,56 st	Deckglas	6	75	—	—	hexagonal	145	
60	0,56 st	Deckglas	6	75	—	0,1	hexagonal	—	
61	0,56—0,59	Deckglas	5—7	100	45 + 55	0,7	kubisch + hexagonal	180	
62	0,56—0,59	Deckglas	7	70	10 + 60	0,6	kubisch + hexagonal	150	
63	0,56—0,6	Deckglas	6—7	70	20 + 50	0,4	kubisch + hexagonal	180	
64	0,54—0,6	Deckglas	6—7	70	20 + 50	0,2	hexagonal	170	
65	0,53—0,50	Deckglas	6—7	65	—	0,1—0,2	hexagonal	160	mit
66	0,52 0,50	Deckglas	6—7	75	—	0,3	hexagonal	160	flüss. Luft
13	0,6 st	Glashaut	6	60	15 + 45	—	kubisch	—	mit Heizg.

Wurden diese Vorsichtsmaßregeln eingehalten, so war die Struktur der Schichten immer hexagonal (3, 4, 14, 22, 51, 52a, 57, 58, 59, 60, 64, ferner 30, 31, 65, 66). War das Gas jedoch durch Fettdämpfe verunreinigt, man bemerkte dann im Anodenlicht ein feines blaues Häutchen (Schichten 40, 56, 61, 62, 63), so war die Struktur der Schicht hexagonal + kubisch.

Nickel in reinem Wasserstoff, bei nicht zu starker Erwärmung zerstäubt, zeigt hexagonale Struktur. Diese wird im folgenden mit *„hexagonal I"* bezeichnet.

Hiermit wird also das Ergebnis von Bredig, Allolio, Schwarz v. Bergkampf sowie von Thomson[1]) bestätigt.

Bemerkenswert ist der Einfluß des Fettdampfes. Man wird sich dabei erinnern, daß Katalysatoren durch Fettdämpfe vergiftet werden.

Für die *röntgenographische Untersuchung* wurde die Schicht nicht von der Glasunterlage abgekratzt. Es wurde vielmehr ein kleines Stück der mit Nickel bestäubten Glasplatte in einer Kamera unter einem kleinen Winkel (etwa 10^0) gegen den Röntgenstrahl justiert derart, daß die Hauptreflexe mit kleinem $\vartheta/2$ gut fokussiert waren.

Um die durch die einseitige Ausbildung des Diagramms entstehende Unsicherheit in der Linienausmessung zu eliminieren, wurde eine Probe der Schicht 52a mit Magnesiumoxyd in Kanadabalsam bestrichen. Dann konnten die auf dem Diagramm auftretenden Magnesiumoxydlinien als Eichlinien benutzt werden ($a_{MgO} = 4{,}203$ Å).

Wir fanden die in der Tabelle 2 angeführten Werte für a und c sowie die daraus berechnete Dichte, denen die von Bredig und Schwarz v. Bergkampf sowie die von G. P. Thomson angegebenen beigefügt sind.

Tabelle 2.

	Bredig und Schwarz von Bergkampf	G. P. Thomson[2])	Büssem und Groß
a	2,66	2,474	2,645
c	4,29	4,06	4,312
c/a	1,61	1,64	1,63
Dichte	7,32[3])	8,86	7,37

2. Es wurde nun die *Temperatur der Auffangeplatte* durch zusätzliche Heizung der darunter befindlichen Chromnickelspirale während der Zerstäubung auf 350 bis 400° C erhöht. Die so hergestellte Schicht (Tabelle 1, Nr. 13) war dann *kubisch*. Bredig und Schwarz v. Bergkampf u. a.

[1]) Vgl. S. 778, Anm. 2 und 4. — [2]) Aus Aufnahmen mit Elektronenbeugung. — [3]) Von uns berechnet.

haben das hexagonale, nicht magnetische Nickel durch nachträgliches Erhitzen auf 400 bis 500° C in die kubische magnetische Form übergeführt. Aus dem vorstehenden Versuch ersieht man, daß die Temperaturerhöhung während der Zerstäubung das Eindringen des Wasserstoffs in das Nickelgitter verhindert. Verschiedenartige Temperaturverhältnisse bei der Herstellung werden also die Ursache dafür sein, daß bei früheren Untersuchungen bald hexagonale, bald kubische Struktur der Schichten gefunden wurde. Auch unsere hexagonalen Schichten konnten durch Erhitzen im Vakuum in die kubische Form verwandelt werden.

2. Nickel in Neon + Helium zerstäubt (Tabelle 3).

3. Um festzustellen, ob das Vorhandensein des Wasserstoffs für die Bildung des hexagonalen Nickels erforderlich ist, wurde nun in einem anderen Gase, einem Gemisch von 76% Neon und 24% Helium zerstäubt.

Überraschenderweise waren die Schichten (Tabelle 3, Nr. 5 und 6) *wiederum hexagonal* und zeigten keinen Unterschied gegen diejenigen der Tabelle 1. Da man während der Zerstäubung bemerkte, daß das Licht der Entladung zunächst orange (Neon + Helium) war, nach einigen Minuten aber schon rot (Wasserstoff), wurde vermutet, daß der Wasserstoffgehalt des elektrolytischen Nickels störte, und es wurde eine Kathode aus Nickel eingesetzt, das im Vakuum umgeschmolzen war. Die Schichten (Tabelle 3, Nr. 21, 23, 28, 29a, 34) hatten auch dann noch hexagonale Struktur, jedoch trat eine neue Linie hinzu, die nicht in das hexagonale System paßte, also offenbar einer anderen Phase (x) zuzuordnen ist. Die Herkunft dieser Linie konnte nicht weiter geklärt werden. Bei geringem Erhitzen (250°) verschwand sie. Die Schicht 34 wurde hexagonal + kubisch, wohl weil infolge der langen Zerstäubungsdauer der Wasserstoff allmählich aufgezehrt wurde oder weil die Schicht sich stärker erwärmt hatte (8 mA!).

4. Es war demnach durch Verwendung des anderen Nickels der Einfluß des Wasserstoffs verringert worden. Aber eine weitere Quelle für Wasserstoff war die Wasserhaut der Gefäßwände und der Unterlage. Durch den Stromdurchgang erwärmt sich das Gefäß, das Wasser verdampft und wird dissoziiert. Obgleich das elektrolytische Nickel durch solches, das im Vakuum umgeschmolzen war, ersetzt war, änderte sich die Farbe der Entladung nach einigen Minuten immer noch von orange nach rot. Wurde aber vor Beginn und während der Zerstäubung mit flüssiger Luft gekühlt, so wurde der Wasserdampf kondensiert, und das Licht der Entladung blieb orange. *Die Schichten waren dann kubisch* (16, 17, 18, 24, 36, 38, 55).

Tabelle 3. Nickel in Neon + Helium zerstäubt.

1 Nr. der Schicht	2 Gasdruck mm Hg	3 Unterlage	4 Stromstärke Milliamp.	5 Zeit Min.	6 Intervalle Min.	7 Dicke der Schicht μ	8 Struktur	9 Temperatur °C	10 Bemerkungen
				Elektrolytisches Nickel					
5	0,55	Glashaut	7	60	15 + 45	—	hexagonal	—	
6	0,55	Glashaut	7	55	15 + 40	—	hexagonal	—	
				Im Vakuum umgeschmolzenes Nickel					
21	0,56	Glashaut	5—6	60	15 + 45	—	hex. + x	185	
23	0,56	Glashaut	5—7	60	15 + 45	—	hex. + x	210	
28	0,56	Glashaut	5—6	60	15 + 45	—	hex. + x	165	
29a	0,54	Glashaut	6—7	60	15 + 45	—	hex. + x	185	
34	0,53	Deckglas	6—8	210	15 + 75 + 75 + 45	—	hex. + kub.	165	
16	0,50	Glashaut	7	45	15 + 30	—	kub. (+ hex.?)	—	mit flüss. Luft
17	0,50	Glashaut	7	45	—	—	kubisch	—	
18	0,50	Glashaut	7	90	—	—	kubisch	—	
24	0,56	Glashaut	4,5—5,5	65	—	—	kubisch	185	
36	0,56	Glashaut	5,6—7	180	15 + 75 + 90	—	kubisch	185	
38	0,56	Glashaut	6	165	15 + 60 + 90	—	kubisch	185	
55	0,56	Deckglas	6—7	90	—	0,4	kubisch	165	
37	0,60	Glashaut	7—6	60	—	—	kub. + hex.	155	
27	0,56	Glashaut	5—6	75	—	—	kubisch	175	
10	0,56	Glashaut	8	90	15 + 75	—	kubisch	—	
20	0,60	Glashaut	6	60	—	—	kubisch	—	
12	0,60	Glashaut	7,5	60	15 + 45	—	kub. + hex.	—	
7	0,55	Glashaut	7	60	10 + 5 + 15 + 30	—	kubisch	—	
8	0,55	Glashaut	10	105	15 + 90	—	kubisch	—	
9	0,60	Deckglas	14	120	6 × 15 + 30	—	kubisch	—	
19	0,60	Glashaut	7	60	15 + 45	—	kubisch	—	
25	0,56	Glashaut	10,5	60	15 + 45	—	kubisch	260	
35	0,53	Glashaut	12	75	30 + 45	—	kubisch	330	
29b	nach Erhitzen von 29a im Vakuum						kubisch	400	

Wurde der Versuch in der Weise abgeändert, daß man während der Zerstäubung dem Neon-Heliumgemisch von 0,5 mm Druck Wasserstoff von 0,1 mm Druck zusetzte, so mußte der Gaszusatz, da ein Teil des Gases (Wasserstoff) schnell verbraucht wurde, wiederholt erneuert werden. Die Schicht wurde hexagonal + kubisch (37).

Als weitere Stützen für die Richtigkeit der Annahme, daß die Wasserhaut der Wände und der Unterlage eine solche bestimmende Rolle spielt, mögen folgende Versuche angeführt werden.

Es wurde vor Bildung der Schicht auf die Auffangeplatte ein Eisenscheibchen aufgelegt und zunächst auf dieses zerstäubt. Das Gas wurde abgepumpt und neues Neon + Helium eingefüllt, die Schutzscheibe wurde magnetisch entfernt. Dann blieb während der nun einsetzenden Zerstäubung das Licht orange auch ohne flüssige Luft und der Nickelniederschlag wurde kubisch (27). Offenbar war durch die vorangehende Erwärmung beim Stromdurchgang der Zerstäubungsraum weitgehend vom Wasserdampf befreit worden.

Wurde zweitens die Auffangeplatte vor dem Zerstäuben auf etwa 300° C erwärmt, während dauernd die Pumpe lief, und 10 Minuten nach Unterbrechung des Heizstromes (Temperatur noch 100° C) zerstäubt, so war die Schicht kubisch (10, 20). War die Pause 30 statt 10 Minuten, so erhielt man eine Schicht, die zum Teil kubisch, zum Teil hexagonal war (12). Wahrscheinlich war im ersten Falle der Wasserdampf von den weiter entfernten Glaswänden noch nicht wieder in genügendem Maße zum Zerstäubungsraum diffundiert, im zweiten Falle dagegen schon wieder in größerer Menge.

Wurde die Unterlage durch zusätzliche Heizung während der Entladung auf etwa 400° C erhitzt, oder wurde die Stromstärke der Zerstäubung auf über 10 mA gesteigert, so erhielt man kubisches Nickel (7, 8, 9, 19, 25, 35). Wurde eine in Neon + Helium hergestellte hexagonale Schicht im Vakuum 1 Stunde lang auf etwa 400° C unter dauerndem Pumpen erhitzt, so war sie danach kubisch (29a und 29b). Dagegen reichte eine Erwärmung auf 250° C während 45 Minuten zur Umwandlung noch nicht aus.

Aus dem vorstehenden folgt: *Nickel in einem Gemisch von Neon und Helium zerstäubt ist kubisch.*

Unter Verwendung von Magnesiumoxyd als Vergleichssubstanz fanden wir für die Würfelkante $a = 3{,}559$ Å (Schicht 55), während für normales Nickel $a = 3{,}52$ ist. Wie sich später zeigen wird, enthalten die kubischen Schichten immer noch beträchtliche Mengen Wasserstoff. Dieser bewirkt offenbar die Aufweitung des Gitters. Der Befund steht in Übereinstimmung

mit dem Ergebnis von G. L. Clark, W. C. Astbury, R. M. Wick[1]), die für Nickel, das aus Oxyd reduziert ist, den Wert 3,536 angeben. Wahrscheinlich war bei der Reduktion Wasserstoff in das Nickelgitter eingedrungen. Bemerkenswert war ferner das verwaschene Aussehen der Nickellinien gegenüber den scharfen Magnesiumoxydlinien. Das deutet darauf hin, daß das Nickelgitter durch den Gasgehalt bereits erheblich gestört war. Die gleiche Beobachtung der Verwaschenheit der Linien konnte übrigens auch an allen anderen bisher erwähnten Schichten gemacht werden.

3. Gasinhalt der in Wasserstoff und in Neon + Helium hergestellten Schichten.

Um Menge und Art des in der Nickelschicht gelösten Gases festzustellen, wurde die Schicht in einem 45 cm langen evakuierten Quarzrohr während 3 Stunden auf 700 bis 750° C durch einen elektrischen Ofen erhitzt und die

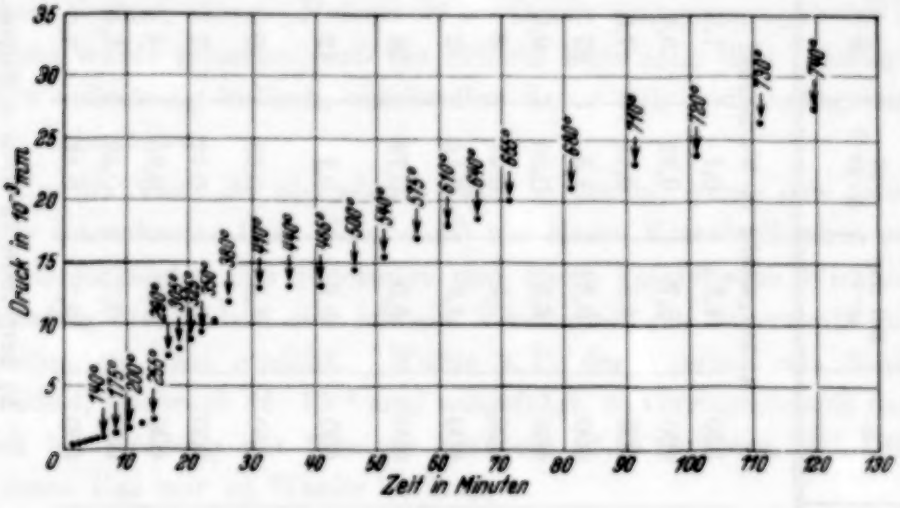


Fig. 1.
Gasabgabe der im Wasserstoff hergestellten Nickelschicht 14 beim Erhitzen im Vakuum.

abgegebene Gasmenge mit einem Mac Leod gemessen. Merkliche Gasabgabe setzte erst oberhalb 150° C ein. Jedoch gelang es auch nach dreistündigem Erhitzen nicht, das Gas vollständig auszutreiben; die Kurve Zeit—Gasdruck näherte sich asymptotisch einer Parallelen zur Zeitachse (Fig. 1 und Tabelle 4).

Die Zusätze in der letzten Spalte der Tabelle 4 „st" und „fl. L." bedeuten wie früher: strömendes Gas und Verwendung von flüssiger Luft bei der Herstellung der Schicht.

[1]) G. L. Clark, W. C. Astbury u. R. M. Wick, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 2661, 1925.

Tabelle 4. Gasabgabe der Wasserstoff enthaltenden Nickelschichten.

1 Nr. der Schicht	2 Größe cm^2	3 Temperatur °C	4 Gasmenge 10^{-3} mm	5 Vol. ccm	6 Mol Gas 10^{-6}	7 Ni $g \cdot 10^{-3}$	8 Mol Ni 10^{-6}	9 Ni/Gas	10 Struktur	11 Bemerkungen
				a) hergestellt in Wasserstoff						
14	0,49	740	30	530	1,8	0,1	1,7	1 : 1	hexagonal	st
51	1,2	725	40	600	2,7	0,32	5,4	2,0 : 1	hexagonal	
52	2,97	710	66	600	4,5	0,44	7,5	1,7 : 1	hexagonal	
52 a	1,6	720	122	600	8,3	1,3	22	2,6 : 1	hexagonal	
56	1,45	745	96	600	6,5	0,55	9,3	1,4 : 1	kubisch + hexagonal	
56	0,85	745	52	600	3,5	0,48	8	2,3 : 1		
60	1,2	760	23	600	1,6	0,14	2	1,3 : 1	hexagonal	st
61	1,32	755	44	600	3,0	0,78	13	4,3 : 1	kubisch + hexagonal	
62	1,44	755	32	600	2,2	0,7	12	5,5 : 1	kubisch + hexagonal	
63	1,68	735	22	600	1,5	0,59	10	6,7 : 1	kubisch + hexagonal	
64	2,0	740	75	600	5,1	0,42	7	1,4 : 1	hexagonal	
65	2,0	695	48	600	3,3	0,23	4	1,2 : 1	hexagonal	
65	1,9	745	46	600	3,1	0,32	5,4	1,7 : 1	hexagonal	flüss. Luft
66	2,0	740	54	600	3,7	0,45	7,7	2,1 : 1	hexagonal	
				b) hergestellt in Neon + Helium						
55	1,6	745	48	600	3	0,52	9	3 : 1	kubisch	flüss. Luft

Die Nickelmenge wurde durch Differenzwägung bestimmt. Das Nickel wurde mit konzentrierter Salpetersäure abgelöst; es löste sich sehr schwer und schwamm oft in Form von kleinen Blättchen auf der Salpetersäure. Diese Passivität verschwand auch nicht beim Erwärmen.

Für die Gas- und Nickelmenge wurden die Molzahlen berechnet und das Verhältnis beider gebildet. Man erkennt: *für die hexagonalen Schichten ist das Verhältnis Metall zu Gas 1 : 1 bis 2 : 1, im Durchschnitt 2 : 1; dagegen für die Schichten, die zugleich hexagonale und kubische Struktur aufweisen, 2 : 1 bis 6 : 1*[1]).

Die Schichten, die bei der Herstellung durch Fettdampf verunreinigt waren (Schichten 61, 62, 63), weisen also einen geringeren Gasgehalt auf. Für Schwankungen im Gasgehalt wird man daher mit Recht die größere oder geringere Sauberkeit bei der Herstellung verantwortlich machen.

Zwischen 400 und 450° C hat die Druck-Zeitkurve einen auffallend flachen Verlauf, einen *„Haltepunkt"*. Durch röntgenographische Untersuchung wurde gefunden, daß die Schicht kurz nach dem „Haltepunkt" bereits vollständig kubisch, unmittelbar davor teils noch hexagonal, teils schon kubisch war.

Um die *Natur des abgegebenen Gases* zu prüfen, wurde eine gemessene Menge getrockneter Luft (Sauerstoff) aus einem Vorratsröhrchen zu dem zu untersuchenden Gas zugelassen und durch katalytische Wirkung von glühendem Platinasbest eine schnelle Vereinigung des Sauerstoffs mit dem unbekannten Gase erreicht. Wurde z. B. der Versuch mit Schicht 65 (Tabelle 4, Gasdruck $46 \cdot 10^{-3}$ mm) ausgeführt, so verringerte sich der Gasdruck bei Kühlung mit flüssiger Luft um $67{,}5 \cdot 10^{-3}$ mm, d. h. das unbekannte Gas war zu Wasser verbrannt.

Das von den in Wasserstoff hergestellten Nickelschichten gelöste Gas ist also reiner Wasserstoff.

Auch die in Neon + Helium unter Verwendung von flüssiger Luft hergestellte Schicht 55, deren Struktur kubisch war, gab beim Erhitzen im Quarzrohr noch erhebliche Mengen Gas ab. Das Verhältnis Metall : Gas war 3 : 1 und fällt damit in die oben angegebenen Grenzen für Schichten, die zum Teil hexagonal, zum Teil kubisch waren. Das Gas konnte durch Katalyse vollständig im Verhältnis 2 : 1 mit Sauerstoff verbrannt werden, war also Wasserstoff, der wahrscheinlich von den Metallteilen und der Wasserhaut des Glases herrührte.

[1]) Eine Ausnahme bildet Schicht 56. Bei der Herstellung dieser Schicht war die Apparatur undicht geworden.

Auf Grund der vorstehenden Ergebnisse, daß 1. das Verhältnis Metall zu Gas für die hexagonale Nickel-Wasserstoffphase 1 : 1 bis 2 : 1 ist, und 2., daß dieses Gas Wasserstoff ist, könnte man dieser hexagonalen Phase I die Formel NiH oder Ni_2H geben. Damit soll aber nicht gesagt sein, daß ihr der Charakter einer chemischen Verbindung zuzuschreiben ist, vielmehr wird sie als normale Einlagerungsstruktur nach G. Hägg[1]) vom Typus 12 b 4 aufzufassen sein, wobei den Nickelatomen die Koordinaten $0, 0, 0; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$ der hexagonalen dichtesten Kugelpackung, den Wasserstoffatomen die Koordinaten $0, 0, \frac{3}{8}; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{7}{8}; 0, 0, \frac{5}{8}; \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{8}$ zukommen. Der Radienquotient $r = R_H : R_{Ni}$ ist gleich 0,37 und entspricht damit der für diesen Typ verlangten Existenzbedingung $r > 0{,}23$. Es können dann aber nicht alle möglichen Orte mit H-Atomen besetzt sein, da das Verhältnis Metall : Gas nicht, wie es bei vollständiger Besetzung sein müßte, 1 : 2 ist, sondern zwischen 1 : 1 und 2 : 1 schwankt[2]). Der Radienquotient 0,37 kommt allerdings der Existenzbedingung des Typs 12 b 6 schon so nahe ($r > 0{,}41$), daß unter Umständen auch dieser Typ in Frage käme. Hiergegen spricht, daß das Gitter bei uns (siehe Tabelle 2) gegenüber einer reinen hexagonalen Kugelpackung des metallischen Nickels (Atomradius 1,24 Å) etwas aufgeweitet ist. Die Aufweitung wäre beim Typ 12 b 6 nicht verständlich, da ja hier die H-Atome die benachbarten Ni-Atome nicht berühren.

4. Nickel in Stickstoff zerstäubt (Tabelle 6).

In Stickstoff wurden insgesamt 15 Schichten hergestellt, die in Tabelle 6 zusammengestellt sind. Nach den Versuchsbedingungen sind vier Gruppen zu unterscheiden.

1. Nr. 46, 49, 50. Nachdem das Entladungsgefäß evakuiert war, wurde Stickstoff aus der Bombe einige Zeit zum Reinigen hindurchgeleitet. Dann wurde der Gasstrom abgesperrt und die Apparatur bis zu dem in Spalte 2, Tabelle 6 angegebenen Druck evakuiert. Auch hier bedeutet wieder wie in Tabelle 1 die zweite Druckangabe den Druck nach der in Spalte 5 angegebenen Zerstäubungszeit. Alle diese Schichten sind im wesentlichen hexagonal. Jedoch stimmt diese hexagonale Struktur nicht mit der früher beschriebenen (I) überein. Sie wird daher im folgenden mit „*hexagonal II*" bezeichnet. G. Bredig und E. Schwarz v. Bergkampf[3]) dagegen fanden für die Nickelschichten, die durch Zerstäubung

[1]) G. Hägg, ZS. f. phys. Chem. (B) **12**, 33, 1931; siehe auch V. M. Goldschmidt, Fortschritte der Mineralogie. S. 137, 1931. — [2]) W. Schlenk u. Th. Weichselfelder (Chem. Ber. **56**, 2230, 1923) finden auf chemischem Wege die Verbindung NiH_2. — [3]) ZS. f. phys. Chem. (Bodenstein-Festband), S. 172—176, 1931.

Tabelle 5. Nickel in Stickstoff zerstäubt.

1 Nr. der Schicht	2 Gasdruck mm Hg	3 Unterlage	4 Stromstärke Milliamp.	5 Zeit Min.	6 Intervalle Min.	7 Dicke der Schicht µ	8 Struktur	9 Temperatur °C	10 Bemerkungen
44	0,53—0,34	Deckglas	7—4	90	—	0,4	tetragonal + hexagonal II	170	mit flüssiger Luft
45	0,56		10	50	—	0,3—0,6	hexagonal II	275	
46	0,53—0,43		7	90	—	0,4	hexagonal II + Ni + NiO	188	
47	0,56—0,51		7	?	—	—	hexagonal II	325	mit Heizung und mit flüssiger Luft
48 a	0,53—0,3		7—4,4	75	60 + 15	0,56	tetragonal + hexagonal II	185	mit flüssiger Luft
49	0,57—0,51		7—6,4	75	—	—	hexagonal II	175	
50	0,57—0,51		7—6,4	90	—	—	hexagonal II + NiO	175	
53	0,53—0,38		6—5	75	—	0,4	tetragonal + hexagonal II	195	
54	0,57—0,47		7—5,6	75	—	0,2—0,3	tetragonal + hex. II + NiO	185	
67 a	0,59—0,53		7—5	65	—	0,25	tetragonal + hexagonal II	200	
68	0,57—0,50		7—5	70	—	0,2	tetragonal + NiO	185	mit flüssiger Luft
69	0,53—0,46		7—4,8	63	—	—	tetragonal + NiO	140	
70	0,48—0,41		7—2,7	53	—	—	tetragonal + hexagonal II	135	
71	0,55—0,49		7—4,8	50	—	—	tetragonal	160	

in Stickstoff hergestellt waren, „dieselbe hexagonale Modifikation" wie in Wasserstoff. Die genaue Beschreibung dieser hexagonalen Struktur (II) erfolgt später in der vierten Gruppe dieses Abschnitts (Schicht 45). Außerdem enthielten die Schichten noch gewöhnliches Nickel und Nickeloxyd in geringen Mengen.

2. Die zweite Gruppe umfaßt die Schichten Nr. 44, 48a, 53, 67a, 70, 71. Die Herstellung dieser Schichten unterschied sich von derjenigen der ersten Gruppe dadurch, daß vor und hinter dem Zerstäubungsgefäß je ein U-Rohr mit flüssiger Luft gekühlt wurde, wie bei den Zerstäubungen in Neon-Helium S. 782. Hierdurch wurde wieder ein erheblicher Teil des Wasserdampfes kondensiert und daher die Menge des Wasserstoffs im Entladungsraum verringert. Die Struktur dieser Schichten war *raumzentriert tetragonal*. Neben den tetragonalen Linien traten Linien der Phase „hexagonal II" auf. Wurde der tetragonalen Phase hypothetisch die Formel NiNH (vgl. S. 797) zugeschrieben, so konnte man unter Annahme der Koordinaten 0, 0, 0; $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$ für das Nickel und 0, 0, $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0 für das Imid die in Tabelle 6 mitgeteilten Intensitäten berechnen. Die Übereinstimmung mit den beobachteten Intensitäten der Linien des Diagramms (Fig. 2) ist sehr gut bis auf diejenige der Linie Nr. 5 (112), die im Verhältnis zu Linie Nr. 3 (002) etwas zu stark erschien. Hier ist jedoch zu bemerken, daß sie mit (110) des hexagonalen Systems II zusammenfiel, die infolge Textur eine äquatoriale Verstärkung zeigte.

1 2 3 4 5 6 7

Fig. 2. Debye-Scherrer-Diagramm einer tetragonalen Nickelschicht.

Tabelle 6. Tetragonale Phase. Nickel in Stickstoff zerstäubt. Kupferstrahlung. Kameradurchmesser 57,3 mm.

Nr.	Indizes	$2p$	lg sin $\vartheta/2$	lg LF	HF	lg $(StF)^2$	Intensität berechnet	Intensität beobachtet
1	101	40,2	9,5360	1,153	8	2,331	244	s. st.
2	110	45,5	9,5875	1,032	4	2,5529	154	st.
3	002	49,6	9,6250	0,949	2	2,4861	54,4	mst.
4	200	66,2	9,7375	0,668	4	2,2464	32,8	schw.
5	112	69,3	9,7550	0,625	8	2,1692	49,8	mst.
6	211	80,4	9,810	0,5085	16	1,8810	39,2	m.
7	202	86,6	9,836	0,468	8	1,9807	22,5	m.
	103				8	1,7886	15	37,5
8	222	122,2	9,9422	0,540	8	1,5848	10–11	schw.

LF = Lorentz-Faktor, HF = Häufigkeitsfaktor, StF = Strukturfaktor.

Um die Genauigkeit der Ausmessung des Filmes gegenüber dem gewöhnlichen Aufnahmeverfahren zu steigern, wurde eine Probe der Schicht 67 mit Magnesiumoxyd als Vergleichssubstanz aufgenommen. Es ergaben sich die Werte $a = 2{,}781$ Å, $c = 3{,}657$ Å, $c/a = 1{,}315$, wenn die Phase als raumzentriert tetragonal gedeutet wird. L. R. Ingersoll und J. D. Hanawaldt[1]) finden ein flächenzentriertes Gitter mit $a = 3{,}994$ Å, $c = 3{,}760$ Å, $c/a = 0{,}92$, das sich durch Drehung um 45° bei Erhaltung der c-Achse in ein raumzentriertes tetragonales Gitter transformieren läßt und dann unserem Gitter entspricht. Die Dichte wurde zu 8,60 g/cm³ berechnet.

3. Zur dritten Gruppe gehören die Schichten 54, 68 und 69, die unter Verwendung von flüssiger Luft hergestellt wurden, wie die Schichten der zweiten Gruppe. Bei ihnen treten aber *neben den tetragonalen Linien solche von Nickeloxyd* auf, die bei den übrigen tetragonalen Diagrammen fehlten.

Eine Probe der Schicht 68, welche die Oxydlinien besonders stark zeigte, wurde auf 700° C erhitzt. Die Oxydlinien änderten sich dabei nicht. Die Berechnung der Gitterkonstante a ergab 4,16 Å, wie in den Strukturberichten für Nickeloxyd angegeben wird.

Das Auftreten von Nickeloxyd war überraschend. Aus dem Stickstoff konnte der Sauerstoff nicht stammen, da reinster Lampenstickstoff verwendet wurde. Außerdem hätten die Oxydlinien dann bei allen Schichten auftreten müssen. Sie zeigten sich aber immer nur, wenn nach vorangegangener Zerstäubung (z. B. Schicht 53 oder 67a) die Nickelkathode mindestens 24 Stunden lang mit Luft in Berührung gestanden hatte und danach ohne anfängliche Abschirmung durch eine Schutzplatte sofort die Schicht 54 oder 68 gebildet wurde. Zwischen der Herstellung der Schichten 68 und 69 lag ein Zeitraum von 6 Monaten. Wiederum erschien auf dem Diagramm von 69 das Nickeloxyd. Durch die Zerstäubung wurde es offenbar entfernt; denn auf Schicht 70, die 1 Stunde später mit neuer Gasfüllung hergestellt war, trat es nicht mehr auf. Schicht 71 war ebenfalls frei von Oxyd; ihre Herstellung erfolgte unmittelbar nach 70, ohne das Zerstäubungsgefäß zu öffnen, nachdem man den Stickstoff erneuert und die Schicht 70, die zu dem Zweck mit einem Stückchen Eisenblech versehen war, magnetisch entfernt hatte.

Bei den Wasserstoffschichten waren niemals Oxydlinien bemerkt worden. Man kann daraus schließen, daß der Sauerstoff, der durch Dissoziation des Wasserdampfes entsteht, nicht für die Entstehung des Oxydes

---

[1]) L. R. Ingersoll u. J. D. Hanawaldt, Phys. Rev. (2) **34**, 972, 1929.

verantwortlich gemacht werden kann. Es würde weiter folgen, daß die durch Zerstäubung in Wasserstoff gereinigte und mit Wasserstoff beladene Nickelkathode nicht in dem Maße oxydiert wird, wie die bei Zerstäubung in Stickstoff verwendete.

4. Die vierte Gruppe bilden die Schichten 45 und 47. Diese beiden wurden bei *höherer Temperatur* (etwa 300° C) hergestellt. Die tetragonale Phase hatte sich nicht mehr ausgebildet, die Schichten waren *hexagonal II*.

Durch *nachträgliches Erhitzen* der tetragonalen Schichten im Vakuum auf über 200° C konnte die tetragonale Phase in die Phase „hexagonal II" übergeführt werden, durch stärkeres Ausheizen (bis 700° C) in kubisches Nickel. Die Versuche wurden ausgeführt mit Schicht 48a, 67a, 68. Man erhielt Schicht 48b (300° C) hexagonal II, 48c (über 400° C) hexagonal II + kubisch; Schicht 67b (200° C) hexagonal II. *Der Umwandlungspunkt für die tetragonale Phase in die hexagonale Phase II beträgt demnach etwa* 200° C.

Aus Präzisionsaufnahmen (Schicht 45) mit Magnesiumoxyd errechneten sich die a- und c-Werte der Tabelle 7, denen die Werte des Systems „hexagonal I" gegenübergestellt sind.

Tabelle 7[1]).

	hexagonal II	hexagonal I
a	2,662	2,645
c	4,260	4,312
c/a	1,599	1,630
Dichte	7,35	7,37

Die hexagonalen Prismen des Systems II sind also in der a-Richtung aufgeweitet, in der c-Richtung verkürzt gegenüber denen des Systems I.

Berechnet man den Wert für c aus der Basisebene (002), so erhält man $c = 4{,}295$ Å. Dieser Wert weicht merklich um einen außerhalb der Fehlergrenze liegenden Betrag von dem c-Wert der übrigen Linien (Tabelle 7) ab. Da bei den hexagonalen Schichten zwei Arten von Texturen gefunden wurden (siehe unten S. 798), nämlich auf (110) und (001), und die aus den Linien beider Arten berechneten c-Werte nicht übereinstimmen, so wird man annehmen müssen, daß in dieser Schicht auch zwei Arten von Strukturen, jede mit anderer Textur, auftreten. Da ferner der Re-

[1]) Die in der vorläufigen Mitteilung (ZS. f. Phys. **86**, 135, 1933) angegebenen Werte sind ohne Verwendung einer Eichsubstanz gewonnen und weichen daher von denjenigen der Tabelle 7 etwas ab.

Tabelle 8.

Gasabgabe der Stickstoff enthaltenden Nickelschichten.

1 Nr. der Schicht	2 Größe cm^2	3 Tem- peratur ° C	4 Gasmenge 10^{-3} mm	5 Vol. ccm	6 Mol Gas 10^{-6}	7 Ni g . 10^{-3}	8 Mol Ni 10^{-6}	9 Ni/Gas	10 Struktur
46	0,85	775	75	600	5,1	0,34	5,8	1,1 : 1	hexagonal II
46	1,26	735	84	600	5,7	0,43	7,3	1,3 : 1	+ Nickel
46	1,0	745	70	600	4,8	—	—	—	+ Nickeloxyd
44	0,785	747	60	530	4,0	0,25	4,3	1,1 : 1	
48 a	1,2	777	144	530	8,6	0,6	10,2	1,2 : 1	
48 a	0,7	700	53	600	3,6	0,35	6	1,6 : 1	
53	1,2	730	88	600	6	0,47	8	1,3 : 1	tetragonal
53	1,2	720	80	600	5,5	0,43	7,3	1,3 : 1	+ hexagonal II
53	0,7	710	67	600	4,5	—	—	—	
67 a	2,5	730	127	600	8,6	0,56	9,5	1,1 : 1	
67 a	2,9	700	194	600	13	0,65	11	1 : 1,2	
54	1,3	700	98	600	6,6	0,34	5,8	1 : 1,2	
54	1,16	755	84	600	5,7	0,22	3,7	1 : 1,5	tetragonal
54	1,1	700	53	600	3,6	0,17	3	1 : 1,2	+ hexagonal II
68	2,34	725	54	600	3,7	0,34	5,8	1,6 : 1	+ Nickeloxyd
45	1,36	765	21	600	1,4	0,12	2	1,4 : 1	
45	1,04	715	84	600	5,7	0,6	10	1,8 : 1	
45	0,89	780	42	600	2,9	0,26	4,4	1,5 : 1	hexagonal II
48 b	0,63	700	28	600	1,9	0,15	2,6	1,4 : 1	
67 b	2,9	700	171	600	11,6	0,65	11,1	1 : 1	

flex (002), der von derjenigen Art herrührt, die mit der Basis aufliegt, einen c-Wert berechnen läßt, der demjenigen der Phase „hexagonal I" ($c = 4{,}312$) nahe kommt, so ist es wahrscheinlich, daß in geringem Maße auch die Phase „hexagonal I" mit Textur nach der Basis neben der Phase hexagonal II mit Textur nach (110) vorkommt.

5. Gasinhalt der in Stickstoff hergestellten Schichten.

Die Gasabgabe wurde bei den Stickstoffschichten in gleicher Weise wie bei den Wasserstoffschichten bestimmt. Merkliche Gasabgabe setzte auch hier erst oberhalb 150° C ein. Ein Haltepunkt wurde nicht beobachtet.

Das mit dem Nickel bestäubte Glasplättchen wurde nach dem Erhitzen gewogen, dann wurde das Nickel mit konzentrierter Salpetersäure abgelöst und das Glasplättchen wieder gewogen. Zum Unterschied gegen die Wasserstoffschichten waren die Stickstoffschichten leicht löslich unter Gasentwicklung.

Für fast alle Schichten der drei ersten Gruppen gilt angenähert das Verhältnis *Metall : Gas = 1 : 1*. Man muß dabei berücksichtigen, daß die Entgasung niemals vollständig sein wird, da sich immer ein Gleichgewicht zwischen dem aus dem Metall ausgetriebenen Gas und dem noch im Metall vorhandenen einstellen wird.

Die Schichten der vierten Gruppe wiesen etwas geringeren Gasgehalt auf, weil sie bei erhöhter Temperatur hergestellt waren (300° C). Schicht 67 b, hergestellt aus 67 a durch Erwärmung auf 200° C, hatte hierbei nur sehr wenig Gas abgegeben.

Demnach enthielten die in Stickstoff hergestellten Schichten durchschnittlich doppelt so viel Gas wie die in Wasserstoff gewonnenen. Dieses Ergebnis findet man auch in der *Gasdruckabnahme während der Zerstäubung* bestätigt. Für die Stickstoffschichten beträgt der Quotient Abnahme des Gasdrucks : Dicke der Schicht im Mittel 3,2, für die Wasserstoffschichten dagegen 1,4 (Tabelle 9).

Bedenkt man die Unsicherheit in der Messung der kleineren Druckdifferenzen beim Wasserstoff, sowie die Ungenauigkeit der Dickebestimmungen aus Wägungen, so wird man sagen können, daß das Verhältnis der Gasdruckabnahme für beide Arten von Schichten nicht im Widerspruch steht zu dem Verhältnis der Gasgehalte (2 : 1 und 1 : 1). Man kann nur die Schichten miteinander vergleichen, bei deren Herstellung flüssige Luft verwendet worden ist, da, wie die Zerstäubung in Wasserstoff zeigt (Tabelle 1), ohne flüssige Luft der Gasdruck durch frei werdende Gase während der Zerstäubung größer wird.

Tabelle 9. Abnahme des Gasdrucks während der Zerstäubung.

Nr. der Schicht	Hergestellt in	Abnahme A des Gasdruckes in 10^{-2} mm	Dicke D der Schicht in 10^{-1} μ	A/D	
65	Wasserstoff	3	1,5	2	—
66	Wasserstoff	2	3	0,7	—
43	Stickstoff	5	1,5	—	3,3
44	Stickstoff	19	4	—	4,7
46	Stickstoff	10	4	—	2,5
48 a	Stickstoff	23	5,6	—	4
53	Stickstoff	15	4	—	4
54	Stickstoff	10	2,5	—	4
67	Stickstoff	5	2,5	—	2,4
68	Stickstoff	7	2	—	3,5
			Mittelwerte:	1,4	3,2

Nachdem eine Schicht weitgehend entgast war, wurde, wie vorher, zu dem zu untersuchenden Gas eine gemessene Menge getrockneter Luft (Sauerstoff) hinzugelassen und die Spirale mit dem Platinasbest schwach geglüht. Dann verschwand immer ein Teil des Gases. Dieser Teil wurde als Wasserstoff angesehen, der sich mit dem Sauerstoff der Luft zu Wasser vereinigt, das durch die flüssige Luft kondensiert wird. Der nicht verschwindende Teil war dann der Stickstoff. Es enthielten also *alle in Stickstoff hergestellten Schichten Wasserstoff.* Bei allen oben angegebenen Herstellungsarten der Schichten war es demnach nicht möglich, den Wasserstoff völlig auszuschließen, der wahrscheinlich von den Metallteilchen und der Wasserhaut des Glases herrührte.

Tabelle 10. Verhältnis von Stickstoff : Wasserstoff.

Nr. der Schicht	Gasdruck [1]	Bei Verbrennung verschwanden	$^2/_3$ davon sind Wasserstoff	Unverbrannter Rest ist Stickstoff	N : H
46	15,36	17,5	11,52	3,84	1 : 3
48 a	12	11,5	7,7	4,3	1 : 1,8
53	20	11	7,3	12,7	1,8 : 1
53	17,4	18,5	12,3	5,1	1 : 2,4
53	15	15,5	10,3	4,7	1 : 2,2
54	21,6	20	13,3	8,3	1 : 1,6
54	10	9	6	4	1 : 1,5
67 a	28,2	18	12	16,2	1,3 : 1
67 a	42,6	30,5	20,3	22,3	1,1 : 1
68	12	5,5	3,7	8,3	2,2 : 1
67 b	37,8	27,5	18,3	19,5	1 : 1

[1]) Die hier angegebenen Zahlen für den Gasdruck müssen, da sie auf eine andere Skale bezogen sind, mit etwa 4,5 multipliziert werden, um sie mit denen in Tabelle 8 vergleichen zu können.

Wie Tabelle 10 zeigt, war das *Verhältnis der sorbierten Gasmengen Stickstoff : Wasserstoff sehr schwankend.* Es kamen Verhältnisse vor von 1 : 2 (53) bis 2 : 1 (68). Ja sogar an ein und derselben Schicht 53 wurde das Verhältnis 1 : 2 neben 2 : 1 beobachtet.

Es war auch nicht möglich, die Strukturen „tetragonal" und „hexagonal II" durch den Gasgehalt zu unterscheiden. Allerdings fällt 46 durch den großen Wasserstoffgehalt auf; aber ein Versuch mit 67a erbrachte wiederum das Verhältnis Stickstoff : Wasserstoff = 1 : 1 für die hexagonale Phase II (67b). Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt. Es wurde ein Stück der tetragonalen Schicht 67a von 2,9 cm^2 im Vakuum auf 235° C während 90 Minuten erhitzt (67b). Dabei wurden 5 mm Gas ausgetrieben (in der Skale der Tabelle 10); von diesen verschwanden bei der Verbrennung 3 mm, d. h. 2 mm waren Wasserstoff, der Rest 3 mm Stickstoff. Es war also außerordentlich wenig Gas abgegeben worden. Die Röntgenuntersuchung der Schicht 67b nach Abkühlung zeigte, daß die tetragonale Phase vollständig in die hexagonale Phase II umgewandelt war. Ein weiteres Erhitzen der Schicht 67b während 90 Minuten auf 700° C machte noch 37,8 mm Gas frei. Die Hauptmenge Gas wurde also erst bei höherer Temperatur abgegeben. Von diesen 37,8 mm Gas verschwanden bei der Verbrennung 27,5 mm, d. h. es waren 18,3 mm Wasserstoff und der Rest 19,5 mm Stickstoff. Man ersieht also aus diesem Versuch, daß in der tetragonalen (67a) sowie in der hexagonalen Phase II (67b) die Gasmengen wenig verschieden und das Verhältnis Stickstoff : Wasserstoff in der hexagonalen Schicht immer noch innerhalb der Versuchsfehler 1 : 1 betrug. Das Verhältnis gesamte Gasmenge zu Nickelmenge war $13 \cdot 10^{-6}$ Mol Gas : $11 \cdot 10^{-6}$ Mol Nickel, also 1 : 1,2 wie sonst.

Wir möchten daher auf Grund dieser Messungen annehmen, daß die Ausbildung der Phasen tetragonal oder hexagonal II nicht von der sorbierten Gasmenge im wesentlichen abhängt, sondern eine Frage der Temperatur ist (Schichten 45, 47, 48b, 67b), oder zweitens von dem Reinheitsgrad der Gasfüllung bestimmt wird (Schichten 46, 49, 50).

Die in Tabelle 10 mitgeteilten Messungen können jedenfalls nur vorläufigen Charakter haben, weil die Entgasung sicher nicht vollständig ist, wie schon hervorgehoben wurde, und weil man mit der Temperatur nicht beliebig hoch gehen kann, da das Quarzrohr schließlich durchlässig wird und die Glasunterlage der Schicht schmilzt. Man kann ferner aus den relativen Intensitäten der Linien der tetragonalen Phase und der Linien der Phase hexagonal II nicht auf das Mengenverhältnis beider Phasen in den Schichten schließen. Immer traten zwar die Linien der hexagonalen

Phase zurück gegenüber denen der tetragonalen, aber alle Aufnahmen an hexagonalen Schichten zeigten, daß diese Kristallite verhältnismäßig schlecht ausgebildet sein müssen, da auf Aufnahmen reiner hexagonaler Phasen die Linien oft geringe Intensität hatten und verwaschen waren.

Die Linien der tetragonalen Phase waren dagegen immer scharf und kräftig. Da außerdem vorläufige Versuche mit Nesslers Reagens bei allen in Stickstoff hergestellten Schichten den Nachweis erbrachten, daß Stickstoff vorhanden ist, möchten wir vermuten, daß *die tetragonale Phase eine Verbindung, etwa* NiNH, *ist.* Man könnte dann die wechselnden Verhältnisse Stickstoffmenge : Wasserstoffmenge so verstehen, daß die Nickelatome Wasserstoffatome und Stickstoffatome sorbieren, so daß das Radikal NH entsteht mit überschüssigem Wasserstoff oder Stickstoff, deren Verhältnis von noch unbekannten Versuchsbedingungen abhängt[1]). Das NiNH-Gitter dürfte dann nicht durch den wechselnden Gasgehalt beeinflußt werden.

Ganz ähnliche Verhältnisse findet G. Hägg[2]) beim Mg_3N_2: das Aussehen der Diagramme ist unabhängig vom Ammoniakgehalt der Präparate. Es lassen sich alle Präparate deuten als reine Nitridphase Mg_3N_2 + „Nitridammoniakat"[3]), wobei die letztere Phase keine Interferenzen geben soll, oder aber durch eine Ammoniakaufnahme des reinen Nitridgitters, wobei dieses dadurch nicht verändert wird.

Auch *modellmäßig* ließe sich eine solche Verbindung NiNH als tetragonal auffassen.

Macht man die Annahme, daß das zunächst unbekannte Metalloid auch in einer raumzentrierten Lage 0, 0, $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0 sitzt, so hat man für seine Raumausdehnung ein abgeplattetes Rotationsellipsoid zur Verfügung, dessen Durchmesser gleich 1,45 Å und dessen Rotationsachse gleich 1,18 Å ist. Der Raumbedarf für ein kugelsymmetrisches Stickstoffatom wäre 1,42 Å. In den Diagonalrichtungen der Basisebene würde also ein Stickstoffatom gerade gut Platz haben, nicht dagegen in der *c*-Richtung. Möglich aber erscheint die Einlagerung einer Imidgruppe, von der man nach dem Hydridverschiebungssatz von Grimm[4]) annehmen muß, daß sie eine dem Sauerstoff ähnliche Konfiguration hat (Radius des Sauerstoff-

---

[1]) Vgl. hierzu E. Hey, Aktiver Stickstoff und Ammoniakbildung im Glimmstrom. Dissertation Berlin, Universitätsbuchdruckerei G. Neuenhahn, Jena 1933. — [2]) G. Hägg, Dichte und Kristallstruktur des Magnesiumnitrids. ZS. f. Krist. **82**, 470, 1932. — [3]) Bezeichnung nach Rieber, Dissertation Techn. Hochschule Hannover 1930. — [4]) H. G. Grimm, ZS. f. Elektrochem. **9**, 474, 1925.

atoms $r = 0{,}6$ Å). Ob diese Deutung zutreffend ist, muß dahingestellt bleiben. Die Imidgruppe hätte demnach keinen kugelförmigen Wirkungsbereich, sondern einen ellipsoidischen[1]).

Es mag noch darauf hingewiesen werden, daß auch in dem in der hexagonalen Phase II zur Verfügung stehenden Raum die NH-Gruppe mit den bei der tetragonalen Phase errechneten Dimensionen Platz haben würde.

Sowohl die hexagonalen wie auch die tetragonalen Nickelschichten zeigten des öfteren *Textur*. Schicht 51 (hexagonal I) war nach der Basis (001) orientiert, vorherrschend nach der Prismenfläche (110). Auf den Schichten 44, 54 und 68 lagen die Kristallite der tetragonalen Phase mit der (111)-Ebene auf der Glasfläche auf. Die Phase „hexagonal II" auf Schicht 67 hatte Textur nach (001). Das Nickeloxyd auf 54 und 68 lag mit der Seitenfläche (110) auf der Unterlage.

Zusammenfassung.

1. Nickelschichten, durch kathodische Zerstäubung in Wasserstoff gewonnen, haben hexagonale Struktur I, wenn sie sich nicht zu stark erwärmen. Achsenverhältnis $c/a = 1{,}63$.

2. Bei genügender Erwärmung (400° C) während oder nach der Herstellung werden sie kubisch.

3. Werden die Schichten in einem Gemisch von Neon und Helium hergestellt, so bewirken die Mengen Wasserstoff, die von der Wasserhaut der Gefäßwände und dem Gasgehalt des Nickels herrühren, daß sich wiederum die hexagonale Phase I ausbildet. Verringert man die Wasserstoffmenge bis zu einem gewissen Grade, so erhält man eine kubische Phase. Würfelkante $a = 3{,}559$ Å gegen 3,52 für normales Nickel.

4. Durch Erwärmen (bis 700° C) geben alle genannten Schichten Gas ab, das sich als Wasserstoff erweist. Das Verhältnis der Zahl der Metallatome zur Zahl der gelösten Gasatome ist für die hexagonalen Schichten 1 : 1 bis 2 : 1, für die kubischen Schichten 2 : 1 bis 6 : 1.

5. Wird Nickel in Stickstoff zerstäubt, so entsteht bei Ausschluß größerer Mengen Wasserstoff eine raumzentrierte tetragonale Phase (Achsenverhältnis $c/a = 1{,}315$). Daneben kommt eine hexagonale Phase II vor (Achsenverhältnis 1,599), sowie unter gewissen Bedingungen Nickeloxyd.

---

[1]) Es ist für diese Überlegungen hinsichtlich der Platzfrage gleichgültig, ob man ein Atom- oder ein Ionengitter annimmt.

6. Ist der Stickstoff weniger rein oder findet die Zerstäubung bei erhöhter Temperatur statt, so erhält man im wesentlichen die Phase „hexagonal II".

7. Durch Erhitzung über 200° C kann man die tetragonale Phase nachträglich in die Phase „hexagonal II", bei weiterem Erhitzen in kubisches Nickel überführen.

8. Alle in Stickstoff hergestellten Schichten enthalten ein Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff. Das Verhältnis der Zahl der Metallatome zur Zahl der Gasatome ist annähernd 1 : 1.

9. Der tetragonalen Phase scheint der Charakter einer Verbindung, etwa NiNH, zuzukommen.

10. Die hexagonalen und tetragonalen Nickelschichten zeigen des öfteren Textur.

Zum Schluß danken wir den Herren Prof. O. v. Baeyer und Prof. W. Eitel für dauerndes Interesse an dem Fortgang der Arbeit, sowie der *Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft*, mit deren Hilfe der eine von uns (F. G.) einen Teil der Untersuchung ausführen konnte.

Berlin, Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung, Seminar für Physik der Landwirtschaftlichen Hochschule.

Über Schwankungsmessungen der Ultrastrahlung. III.

Von **W. Messerschmidt** in Halle (Saale).

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Dezember 1933.)

Eine Ionisationskammer der hallischen Ultrastrahlungsapparatur wurde in einer Höhe von 33 m über dem Erdboden mit einem seitlich geöffneten Bleipanzer aufgestellt, der stündlich um 90° gedreht wurde. Es ergab sich eine Mehreinstrahlung von Westen. Ihre Größe beträgt etwa 3‰ bei einer Meßgenauigkeit von ± 0,2‰. Das Maximum der Mehreinstrahlung liegt bei einem Zenitabstand von etwa 45°. — Die Messungen geben weiter Aufschluß über die sonnenzeitliche Periode der ungefilterten Ultrastrahlung. Bei flacher Einstrahlung macht sich der Emanationsgehalt der erdnahen Luftschichten bemerkbar.

1. Messungen der azimutalen Unsymmetrie der ungefilterten Ultrastrahlung. Die Breitenabhängigkeit[1]) und die Schwankungen zweiter Art der Ultrastrahlung[2]) lassen erkennen, daß das magnetische Erdfeld einen Einfluß auf die korpuskularen Bestandteile der Strahlung ausübt, der neben einer größeren Absorption wegen der Verlängerung der Bahnen durch Krümmung auch eine azimutale Unsymmetrie der Strahlung zur Folge haben muß. Inzwischen sind mit Zählrohren in Koinzidenzschaltung Versuche[3]) angestellt worden, deren Ergebnis kurz folgendes ist: Es besteht eine Mehreinstrahlung von Westen her, was ein Überwiegen einer positiv geladenen Strahlung bedeutet. Der Effekt nimmt mit wachsender Höhe und abnehmender geomagnetischer Breite zu. Das Maximum liegt etwa bei 45° Zenitabstand. Nach den letzten Angaben von Johnson (l. c.) ist:

Höhe etwa 3000 m, Zenitabstand 45°			
Geomagnetische Breite	0°	Strahlungsdefizit von Ost	13%
„ „	29° N	„ „ „	7%
„ „	49° N	„ „ „	2%

In Meereshöhe konnte bei 51° N mit Zählrohren kein Unterschied in den Richtungen mehr gefunden werden, da die Fehlergröße mit 2 bis 3% auch bei langdauernden Messungen den Effekt weit überdeckte.

Die Ionisationskammer erreicht bei genügender Versuchsdauer eine größere Meßgenauigkeit; sie ist aber bei Richtungsmessungen nur zur Beobachtung weicher Strahlungskomponenten geeignet, da die harten

---

[1]) J. Clay, Die Naturwissensch. **21**, 43, 1933. — [2]) W. Messerschmidt, ZS. f. Phys. **85**, 332, 1933. — [3]) Thomas H. Johnson, Phys. Rev. **43**, 834, 1933; L. Alvarez, A. H. Compton, ebenda **43**, 835, 1933; Thomas H. Johnson, ebenda **44**, 125, 1933; S. A. Korff, ebenda **44**, 515, 1933; Thomas H. Johnson, ebenda **44**, 856, 1933. Während der Korrektur erschien: Alfred Ehmert, Phys. ZS. **35**, 20, 1934.

Anteile durch den Bleipanzer nur wenig geschwächt werden. Mit der hallischen Strahlungsapparatur[1]) wurden in den Monaten August bis November 1933 Untersuchungen zur Azimutabhängigkeit angestellt. Eine Druckionisationskammer (Füllung 20 Atm. Luft) stand auf dem Institutsturm 33 m über dem Erdboden. Die Blickrichtung war nach allen Seiten hin frei, so daß sich die Radioaktivität des Erdbodens und der benachbarten Gebäude nicht störend bemerkbar machen konnte. Zur Vermeidung eines direkten Temperatureinflusses auf die Kammer, hervorgerufen durch die täglichen Temperaturschwankungen der Atmosphäre, war diese mit einem 2 cm starken Wassermantel umgeben,

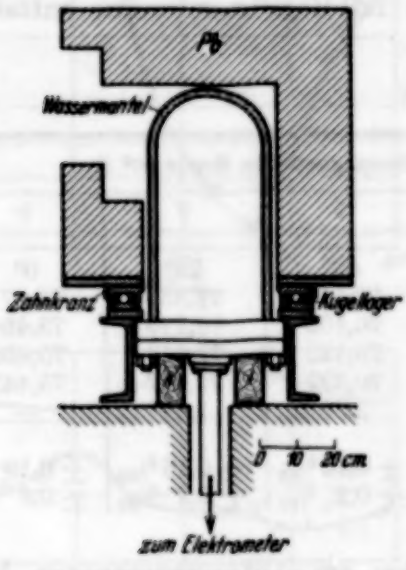


Fig. 1. Aufbau der Ionisationskammer.

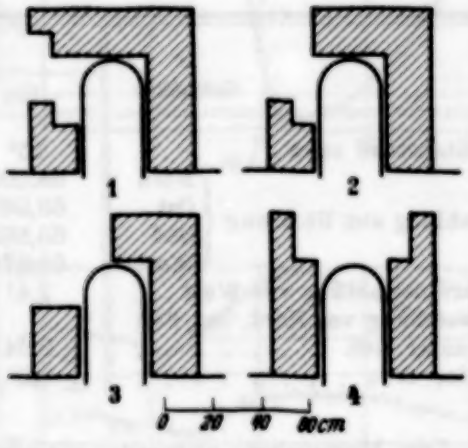


Fig. 2. Panzeröffnungen der Meßreihen 1—4.

der ständig mit frischem Leitungswasser durchspült wurde. Die Kammertemperatur blieb über lange Zeit konstant. Die Grundplatte für den 20 cm starken und 3000 kg schweren Bleipanzer ruhte auf einem Kugellager. Durch eine seitliche Panzeröffnung trat ein Bündel von ungefilterter Strahlung in die Kammer ein. Der Zenitabstand des mittleren Einstrahlwinkels wurde in verschiedenen Meßreihen geändert. Ein Schaltstoß, der am Ende jeder Stunde die Apparatur umschaltet[2]), veranlaßte durch einen Motor mit Vorgelege eine Drehung des Panzers um 90°. Die jeweilige Himmelsrichtung der Panzeröffnung wurde selbsttätig auf der photographischen Registrierung vermerkt. Das Einfadenelektrometer stand ge-

[1]) Zusammenstellung der bisherigen Arbeiten mit der hallischen Apparatur siehe W. Messerschmidt, ZS. f. Phys. **78**, 668, 1932. — [2]) Apparaturbeschreibung: W. S. Pforte, ZS. f. Phys. **65**, 92, 1930.

schützt im Innern des Turmes. Das Verbindungsrohr von Kammer und Elektrometer war gut abgedichtet und mit $CaCl_2$-Trocknung versehen.

Die Auswertung der Messungen geschah in der Weise, daß immer nur vollständige Gruppen von vier aufeinander folgenden Stunden verwandt wurden. Um Fehler durch die sonnenzeitliche Periode der Ultrastrahlung zu vermeiden, blieb die Panzeröffnung in den Stunden 10 und 11 in der gleichen Richtung stehen. Es war also dafür gesorgt, daß dieselbe Himmelsrichtung und Tagesstunde erst nach 4 Tagen wieder zusammenfielen. Vier Meßreihen mit verschiedenen Zenitabständen des mittleren Einstrahlwinkels wurden durchgeführt. Jede Meßreihe dauerte etwa 20 Tage, so daß auf den einzelnen Meßpunkt etwa 120 Registrierstunden entfallen.

Die Ergebnisse sind:

Tabelle 1.

Meßreihe:	Geomagnetische Breite 66° N			
	1	2	3	4
Zenitabstand etwa	55°	45°	25°	0°
Strahlung aus Richtung Nord	68,602	70,149	72,331	75,471
Strahlung aus Richtung Ost	68,569	70,105	72,295	75,456
Strahlung aus Richtung Süd	68,562	70,122	72,316	75,436
Strahlung aus Richtung West	68,674	70,327	72,447	75,443
Mehreinstrahlung von West . .	1,41 ‰	2,88 ‰	1,84 ‰	—
Abweichung von Nord, Ost, Süd unter sich	± 0,24 ‰	± 0,22 ‰	± 0,18 ‰	± 0,19 ‰
Fehler etwa	± 0,2 ‰	± 0,2 ‰	± 0,2 ‰	± 0,3 ‰

Die Messungen stimmen also mit den am Anfang genannten Versuchen in der Richtung und der zu erwartenden Größe gut überein. Es besteht eine Mehreinstrahlung von Westen, deren Maximum bei einem Zenitabstand von etwa 45° liegt. Der Effekt ist klein, bei der erreichten Meßgenauigkeit aber vollkommen gesichert. Die Messungen zeigen weiter, daß die Richtungen Nord, Ost und Süd innerhalb von $\pm 0{,}2$ ‰ untereinander gleich sind. Der Strahlungsanteil, der durch das magnetische Erdfeld beeinflußt wird, ist ohne Zweifel eine Sekundärstrahlung, die weicher als die mittlere Härte der Ultrastrahlung im Meeresniveau ist, da ihr Nachweis mit geöffnetem Panzer möglich ist.

2. *Beobachtung der meteorologischen Einflüsse auf die ungefilterte Ultrastrahlung bei schräger Panzeröffnung.* Die Messungen mit dem seitlich geöffneten Panzer können die Beobachtungen über die sonnenzeitliche Periode der ungefilterten Ultrastrahlung erweitern. Es stellte sich die überraschende Tatsache ein, daß bei flacher Einstrahlung sich die sonnen-

zeitliche Periode umkehrt[1]). Mit kleinerem Zenitabstand der Einstrahlrichtung nimmt die Größe der Schwankung immer mehr ab, um bei senkrechter Einstrahlung wieder den bekannten Verlauf zu haben (Fig. 3).

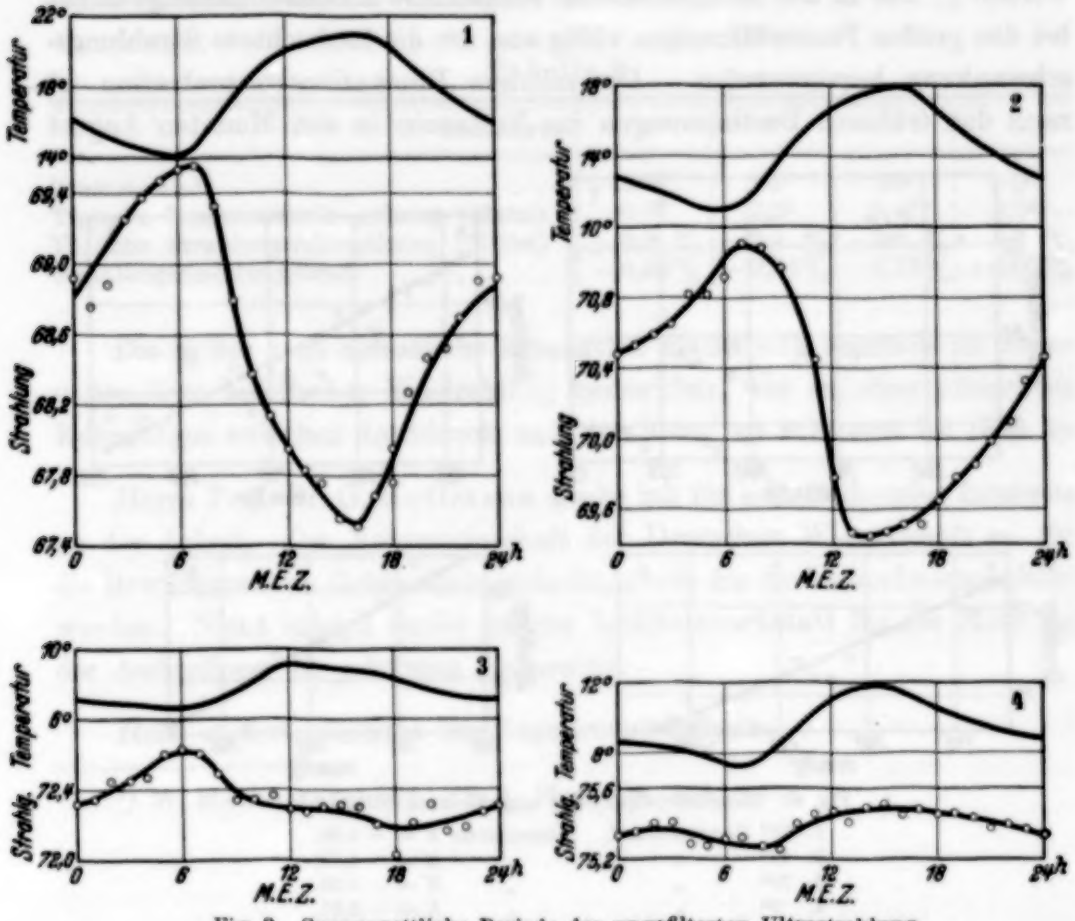


Fig. 3. Sonnenzeitliche Periode der ungefilterten Ultrastrahlung.

1.	55°	Zenitabstand,	380	Registrierstunden.
2.	45°	"	630	"
3.	25°	"	405	"
4.	0°	"	180	"

Diese Erscheinungen lassen sich nur durch die Radioaktivität der Atmosphäre erklären. Bei flacher Einstrahlung kann ein Teil der Ionisationskammer (vgl. Fig. 2) noch von den γ-Strahlen getroffen werden, die von den Folgeprodukten der in den bodennahen Luftschichten enthaltenen Emanation ausgesandt werden. Durch thermische Konvektion wird in den Vormittagsstunden die emanationsreiche Luft in größere Höhen

[1]) Bei früheren Messungen mit einer einfachen Apparatur (ZS. f. Phys. **78**, 668, 1932) konnte dieses Ergebnis nicht gefunden werden, da bei Verwendung einer gleichgroßen Kammer und nur ein Viertel der jetzt benutzten Bleimenge eine einwandfreie flache Ausblendung der Strahlung nicht möglich war.

entführt. Der tägliche Strahlungsgang läuft daher parallel zum Emanationsgehalt in Erdnähe. Die Änderungen des Emanationsgehalts der Atmosphäre sind vom Verfasser in einer früheren Arbeit ausführlich besprochen worden[1]). Die in den Morgenstunden vorhandene Emanationsmenge reicht bei den großen Panzeröffnungen völlig aus, um die beobachtete Strahlungsschwankung hervorzurufen. Die mittlere Emanationskonzentration ist nach den früheren Bestimmungen des Verfassers in den Monaten August

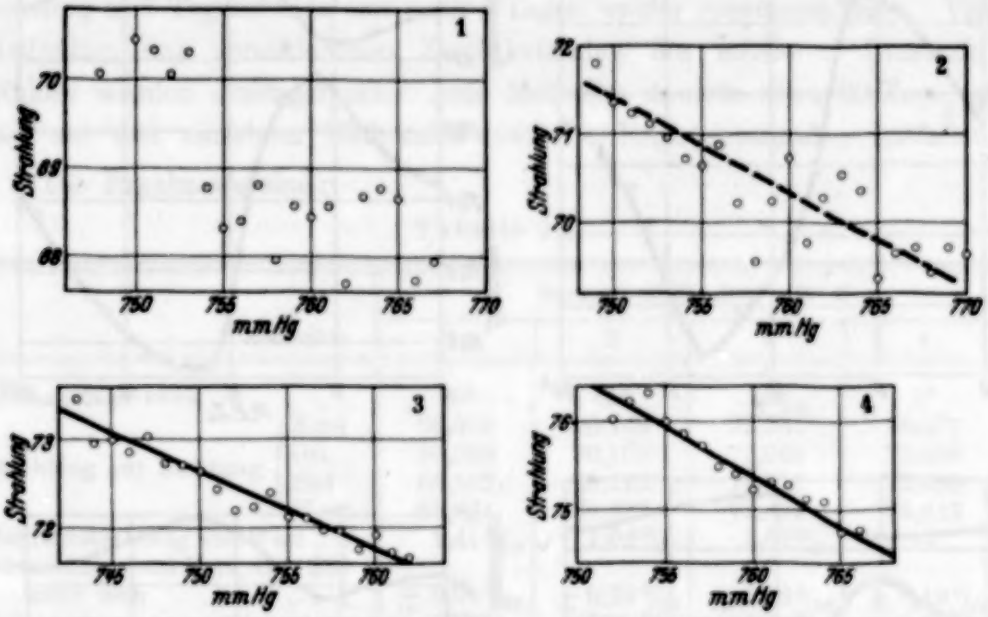


Fig. 4. Barometereffekt der ungefilterten Strahlung.
1. 55° Zenitabstand, Korrelation $K = -0{,}82$.
2. 45° " " $K = -0{,}73$.
3. 25° " " $K = -0{,}96$.
4. 0° " " $K = -0{,}97$.

bis November, in denen diese Versuche ausgeführt wurden, nahezu konstant. Man kann also die tägliche Temperaturschwankung der Emanationsänderung in Erdnähe angenähert proportional setzen. Bei größerem Erhebungswinkel nimmt die Strahlungsänderung/Grad ab und kehrt sich bei senkrechter Einstrahlung um. Aus den Meßreihen 1 und 2 (Fig. 3) ist der Austausch der Emanation in verschiedenen Höhen gut zu erkennen. In den bodennahen Schichten setzt die Konvektion zeitiger ein als in den höheren. Der Ionisationsstrom sinkt daher früher und schneller ab. Durch die Wärmeabgabe der Erde hält die Konvektion bis in die Nachmittagsstunden an, während in den höheren Schichten zur gleichen Zeit schon wieder ein Anstieg der Strahlung zu beobachten ist. Ob die sonnenzeitliche

[1]) W. Messerschmidt, ZS. f. Phys. **81**, 84, 1933.

Periode der Strahlung bei senkrechter Einstrahlung auch durch den Emanationsgehalt der Atmosphäre hervorgerufen wird, ist fraglich, da die früheren Absorptionsmessungen des Verfassers[1]) mit dünnen Bleiblechen bis zu starken Panzern nicht dafür sprachen.

Tabelle 2.

Meßreihe:	1	2	3	4
Zenitabstand	55°	45°	25°	0°
Tägliche Temperaturschwankung (Mittel)	6,8°	7,0°	2,4°	4,5°
Tägliche Strahlungsschwankung (Mittel)	− 3,0 %	− 2,4 %	− 0,5 %	+ 0,3 %
Strahlungsänderung/Grad	− 0,44%	− 0,34%	− 0,19%	+ 0,07%

Die in der Luft befindliche Emanation macht sich ebenfalls im Barometereffekt bei flacher Einstrahlung bemerkbar, was an einer schlechten Korrelation zwischen Luftdruck und Strahlung zu erkennen ist (Fig. 4).

Herrn Prof. Dr. G. Hoffmann danke ich für sein förderndes Interesse an der Arbeit. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für die Bewilligung von Geldmitteln gedankt, durch die die Versuche ermöglicht wurden. Nicht zuletzt danke ich der Institutswerkstatt für die Hilfe bei der Aufstellung der schweren Apparatur.

Halle a. d. S., Institut für Experimentalphysik.

[1]) W. Messerschmidt, ZS. f. Phys. **78**, 668, 1932.

Zur Frage der Bestimmung der äußeren Austrittsarbeit W_a.

Von **Franz Rother** und **Hans Bomke** in Berlin.

(Eingegangen am 23. Dezember 1933.)

Im Rahmen früher mitgeteilter theoretischer Betrachtungen über die Berechnung der normalen Austrittsarbeit aus einfachen Materialkonstanten wird die Möglichkeit einer W_a-Bestimmung durch Elektronenbeugungsversuche diskutiert. Es zeigt sich, daß die experimentellen Ergebnisse der Elektronenbeugung nicht zur Ermittlung der W_a-Werte benutzt werden können, daß vielmehr die von uns früher angegebenen Formeln zur Zeit die einzige Möglichkeit zur Ermittlung der W_a-Werte darstellen. Im Zusammenhang mit den früher gegebenen Formeln wird darauf hingewiesen, daß auch bei den höherwertigen Metallen die effektive Anzahl z' der freien Leitungselektronen, die im Mittel auf das einzelne Metallatom entfällt, nicht sehr von Eins verschieden sein kann. — Eine im Zusammenhang mit diesen Fragen sorgfältig ausgeführte experimentelle Neubestimmung der normalen Austrittsarbeit am Zink ergab eine praktisch vollkommene Übereinstimmung des so erhaltenen Wertes (3,68 Volt) mit dem mittels der angegebenen Formel errechneten.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit[1]) wurde eine Formel mitgeteilt, mit Hilfe derer die normalen Austrittsarbeiten aller Metalle aus einfachen Materialkonstanten berechnet werden können. Es konnte gezeigt werden, daß sich die Metalle in zwei Gruppen einordnen lassen, die durch die Formeln

$$\varphi = 12{,}6\left(\frac{D}{M}z\right)^{1/3} - 27\left(\frac{D}{M}\right)^{2/3},$$

$$\varphi = 16{,}3\left(\frac{D}{M}z\right)^{1/3} - 27\left(\frac{D}{M}\right)^{2/3}$$

dargestellt werden konnten. Hierin bedeutet φ die *normale* Austrittsarbeit, D die Dichte, M das Atomgewicht und z die Wertigkeit des in Frage stehenden Metalles. Nach den früher gemachten Feststellungen[1]) muß für die chemische Wertigkeit z stets der höchste vorkommende Wert eingesetzt werden. Als wichtigstes Ergebnis wurde damals weiterhin gezeigt, daß der von der äußeren Austrittsarbeit W_a gelieferte Teilbetrag der normalen Austrittsarbeit φ ausschließlich auf die Wirkung Thomson-Debyescher Bildkräfte[2]) zurückzuführen ist.

Im Anschluß an diese von uns früher gemachten Ausführungen sei darauf hingewiesen, daß bereits vor geraumer Zeit von Rosenfeld und Wittmer[3]), von Nordheim[4]) und Rupp[5]) ein gewisser Zusammenhang

[1]) Franz Rother u. Hans Bomke, ZS. f. Phys. **86**, 231, 1933. — [2]) P. Debye, Ann. d. Phys. **33**, 441, 1910. — [3]) L. Rosenfeld u. E. E. Wittmer, ZS. f. Phys. **49**, 534, 1928. — [4]) L. Nordheim, Phys. ZS. **30**, 177, 1929. — [5]) E. Rupp, Inneres Potential und elektrische Leitfähigkeit der Kristalle. Leipziger Vorträge. Leipzig, S. Hirzel, 1930.

zwischen der äußeren Austrittsarbeit W_a nach der Theorie von Sommerfeld-Fermi-Dirac und dem Brechungsindex für Elektronenwellen, der sich aus Elektronenbeugungsversuchen ergibt, festgestellt wurde. Das Auftreten eines Brechungsindex μ für Elektronenwellen läßt sich physikalisch interpretieren als Wirkung eines Potentials V_0 im Kristallinnern. Unter der zunächst sehr plausibel erschienenen Annahme, daß dieses, den Elektronenbrechungsindex μ bedingende, innere Potential V_0 mit der Größe W_a der Metallelektronentheorie identisch ist, konnten die erwähnten Autoren aus den experimentellen Ergebnissen über die Reflexion von Elektronen an Metalloberflächen die Größe W_a mit Hilfe der Beziehung

$$\mu = \sqrt{\frac{V + W_a}{V}}$$

angeben. In dieser Formel bedeutete die Größe V die durch die Spannung gemessene Elektronengeschwindigkeit.

Diese so für verschiedene Metalle experimentell ermittelten W_a-Werte stimmen jedoch mit den von uns angegebenen, bzw. aus unserer Formel zu errechnenden W_a-Werten nur angenähert überein. In einigen Fällen ergaben sich auf Grund der erwähnten, experimentellen Bestimmungsmethode ganz unwahrscheinlich stark abweichende Werte. So fand beispielsweise auf diesem Wege Sproull[1]) für Wolfram einen W_a-Wert von annähernd 6 Volt gegenüber einem aus unserer Formel sich ergebenden diesbezüglichen Wert von etwa 10,5 Volt. Auch innerhalb der experimentellen Bestimmungen selbst wurden erheblich voneinander abweichende Werte beobachtet, so beispielsweise von Farnsworth[2]), der für Kupfer W_a-Werte zwischen 4 und 34 Volt fand, je nach der Netzebene, an der die Reflexion der Elektronen erfolgte und je nach der Ordnungszahl der beobachteten Beugungsmaxima.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit konnte nun Laschkarew[3]) zeigen, daß das innere Potential V_0 durchaus nicht dem Betrage der äußeren Austrittsarbeit W_a gleichgesetzt werden darf, entgegen den bisherigen Annahmen. Laschkarew konnte vielmehr nachweisen, daß bei der Deutung der aus den Elektronenbeugungsversuchen sich ergebenden Abweichungen vom Braggschen Reflexionsgesetz der periodische Verlauf der Atomfelder im Inneren eines Metalles berücksichtigt werden muß. Als Folge davon hängt der Brechungsindex μ nicht nur vom Mittelwert des inneren Potentials V_0, sondern wesentlich vom Charakter des Potentialverlaufes selbst ab.

---

[1]) W. Sproull, Phys. Rev. **43**, 616, 1933. — [2]) H. Farnsworth, ebenda **40** 684, 1932. — [3]) W. E. Laschkarew, ZS. f. Phys. **86**, 797, 1933.

Damit entfällt die Möglichkeit, auf diesem bisher beschrittenen Wege zur genauen experimentellen Kenntnis der Größe W_a zu gelangen.

Infolgedessen scheint sich zur Zeit aus den von uns angegebenen Formeln [l. c. Gleichung (5a) und (5b)] die äußere Austrittsarbeit W_a allein mit genügender Genauigkeit ermitteln zu lassen.

Diese beiden Formeln für W_a unterscheiden sich lediglich durch die Multiplikationskonstante. Die Frage nach der Ursache der sich hieraus ergebenden Aufteilung der Metalle in zwei Gruppen war damals (l. c.) offengelassen worden. Es zeigt sich nun, daß diese Erscheinung des Auftretens zweier Kurvenzweige in einem Zusammenhang steht mit der unterschiedlichen Fähigkeit der beiden Metallgruppen, Leitungselektronen abzuspalten.

Es ist zunächst zu bemerken, daß bisher über die Zahl z' der auf ein Atom eines bestimmten Metalles entfallenden freien Leitungselektronen theoretische Erwägungen zwingender Art nicht vorliegen. So hat man beispielsweise, ohne eine Begründung geben zu können, einmal die Zahl der freien Leitungselektronen gleich der Zahl der Metallatome gesetzt[1]), was einem $z' = 1$ entspricht. Andere Autoren nahmen z' gleich der Zahl z der Valenzelektronen an[2]) und endlich hat man sogar versucht, zur Deutung der Temperaturabhängigkeit der metallischen Leitfähigkeit die Elektronen sämtlicher unabgeschlossener Schalen hierfür heranzuziehen[3]).

Bei der Aufstellung der Formeln zur Berechnung der äußeren und der normalen Austrittsarbeit war zur Ermittlung der inneren Austrittsarbeit W_i nach der Sommerfeld-Fermischen Formel die Annahme von durchschnittlich einem Leitungselektron pro Metallatom zugrunde gelegt worden[4]). Die Tatsache, daß unter dieser Voraussetzung bereits eine ausreichende Darstellung aller beobachteten φ-Werte möglich ist, muß ebenso, wie das Erscheinen des Teilbetrages W_a der normalen Austrittsarbeit φ als Thomson-Debyesche Bildkraft als eine Stütze unserer Vorstellungen angesehen werden[5]).

Dies bedeutet also, daß die den W_a- und W_i-Ausdrücken zugeordneten Elektronenzahlen z und z' nicht identisch sind, daß vielmehr die Zahl der

---

[1]) L. Nordheim, Phys. ZS. **30**, 177, 1929; W. V. Houston, ZS. f. Phys. **47**, 33, 1928. — [2]) H. Bethe, Naturwissensch. **15**, 787, 1927; Ann. d. Phys. **87**, 55, 1928. L. Rosenfeld u. E. E. Wittmer, ZS. f. Phys. **49**, 534, 1928; E. Rupp, Inneres Potential und elektrische Leitfähigkeit der Kristalle. Leipziger Vorträge. Leipzig, S. Hirzel, 1930. — [3]) W. V. Houston, ZS. f. Phys. **48**, 449, 1928. — [4]) Franz Rother u. Hans Bomke, ZS. f. Phys. **86**, 231, 1933. — [5]) Nach einer liebenswürdigen brieflichen Mitteilung des Herrn A. Sommerfeld entspricht dieses Ergebnis auch anderen theoretischen Erwartungen.

freien Leitungselektronen pro Metallatom z' im Mittel gleich 1 ist, während das Auftreten des zweiten Kurvenzweiges [in Fig. 4 der untere Zweig[1])] durch einen von 1 etwas verschiedenen z'-Wert bedingt ist. Über den näheren Zusammenhang zwischen der Zahl z der Valenzelektronen und der effektiven Anzahl z' der freien Leitungselektronen im Metall wird an anderer Stelle berichtet werden, ebenso über sich daraus ergebende experimentell gestützte Folgerungen. Aus dieser Einbeziehung der z'-Abhängigkeit in die Formeln für die normale Austrittsarbeit ergibt sich, wie wir ebenfalls noch zeigen werden, keine Abänderung der bisher mitgeteilten allgemeinen Ergebnisse.

Zur weiteren experimentellen Prüfung der für die äußere und die normale Austrittsarbeit W_a und φ gefundenen Gesetzmäßigkeiten wurde eine sehr sorgfältig durchgeführte Neubestimmung der normalen Austrittsarbeit φ am Zink vorgenommen. Es wurde hierfür eine von dem einen von uns[2]) bereits auf das Cadmium angewendete Destillations- und Entgasungsmethode benutzt, die eine sehr genaue lichtelektrische Bestimmung der Austrittsarbeit φ an reinstem Metall gestattet. Übereinstimmend mit dem früheren Cadmiumbefund ergab sich auch beim Zink ein starker Einfluß absorbierter und adsorbierter Gase auf den Wert der Austrittsarbeit, dergestalt, daß die sorgfältig getrockneten Gase Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure und Argon eine Erhöhung der Austrittsarbeit bewirkten. Adsorbierter Wasserdampf dagegen setzte die Austrittsarbeit stark herab. Eine Deutung dieser Erscheinung dürfte in einer möglichen katalytischen Aufspaltung des Wassermoleküls in H- und OH-Ionen und einer so zustande kommenden elektrisch positiven Doppelschicht an der Zinkoberfläche gegeben sein, wie hier nur ganz nebenbei erwähnt sein möge.

Der in vorstehendem Sinne an reinstem Zink im Hochvakuum gefundene Wert für die normale Austrittsarbeit φ ergab sich zu 3,68 Volt, entsprechend einer lichtelektrischen Grenzwellenlänge von 337 mμ. Auf Grund unserer Gleichung (6b)[1]) ergibt sich für Zink der theoretische Wert von φ zu 3,75 Volt, was einer lichtelektrischen Grenzwellenlänge von 332 mμ entsprechen würde.

Die sehr geringe Abweichung des experimentell gefundenen Wertes von dem errechneten Wert φ der normalen Austrittsarbeit muß als eine sehr gute Bestätigung der angestellten Überlegungen betrachtet werden.

Berlin, Institut für Strahlenforschung der Universität, 1933.

---

[1]) Franz Rother u. Hans Bomke, ZS. f. Phys. **86**, 231, 1933. — [2]) Hans Bomke, Ann. d. Phys. **10**, 579, 1931.

(Aus dem physikalischen Institut der deutschen Universität in Prag.)

Bemerkungen zu einigen Arbeiten von M. Satô über die Brownsche Bewegung in Gasen.

Von **Reinhold Fürth** in Prag.

(Eingegangen am 15. Januar 1934.)

Die Resultate einer Reihe von Arbeiten von M. Satô über die Brownsche Bewegung in Gasen und einer Arbeit über die *H*-Funktion werden als fehlerhaft nachgewiesen.

In dieser Zeitschrift hat in der letzten Zeit Herr M. Satô eine Reihe von Arbeiten über die Brownsche Bewegung in Gasen erscheinen lassen, denen allen gemeinsam ist, daß sie ein von F. Zeilinger entwickeltes gastheoretisches Verfahren zu verschiedenen Berechnungen über die Brownsche Bewegung verwenden. Diese Arbeiten müssen bei jedem mit der Materie vertrauten Leser so schwere Bedenken erzeugen, daß sich der Verfasser veranlaßt sieht, hierzu die folgenden Bemerkungen zu machen.

Was die ersten drei Arbeiten[1]) anlangt, so ist hierüber wenig zu sagen, da die wesentlichsten Einwände bereits von K. Sitte[2]) formuliert worden sind, ohne freilich, wie es scheint, den Autor von seinen Irrtümern zu überzeugen[3]). Das hier aufgeworfene Problem lautet, zu untersuchen, ob sich die Brownsche Bewegung dadurch verändert, daß in dem Gas eine Wärmeströmung vorhanden ist. Dieses Problem glaubt Herr Satô einfach dadurch erledigen zu können, daß statt der von Zeilinger benutzten Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung der Gasmoleküle eine von E. Einstein angegebene Formel für die Geschwindigkeitsverteilung in einem Gas verwendet wird, in dem die Temperatur vom Orte abhängig ist. Um nun aber unter diesen Bedingungen die Zeilingerschen Rechnungen durchführen zu können, muß man sich mit Näherungen durch Entwicklung nach Potenzen des Wärmestromes I begnügen (der als genügend klein angenommen wird), die nur in den in I linearen Gliedern exakt, aber in den Gliedern zweiter Ordnung in I bereits ungenau sind. Nun ist aber unmittelbar klar, daß der gesuchte Effekt, wenn er überhaupt vorhanden ist, höchstens von zweiter

---

[1]) M. Satô, ZS. f. Phys. **80**, 822, 1933; **83**, 412, 1933; **85**, 403, 1933. — [2]) K. Sitte, ebenda **83**, 266, 1933; **85**, 677, 1933. — [3]) M. Satô, ebenda **85**, 676, 1933.

Ordnung in I existieren kann, da sich ja bei Umkehrung von I der Effekt nicht ändern darf.

Unabhängig davon also, wie die Rechnung im einzelnen durchgeführt ist und was für spezielle Annahmen noch darin stecken, ist es von vornherein klar, daß die von Satô berechneten Effekte zweiter Ordnung keinerlei reelle Bedeutung haben (um so weniger natürlich die in den Arbeiten I und II sonderbarerweise herauskommenden Effekte erster Ordnung). Im übrigen sind die von Satô durchgerechneten Beispiele, welche zeigen sollen, daß der Effekt experimentell nachweisbar und daher die Theorie prüfbar sein soll, in Wirklichkeit bedeutungslos, da es ganz ausgeschlossen ist, die Brownsche Bewegung einer Partikel in bei normaler Temperatur gesättigtem Quecksilberdampf bei einem Temperaturgefälle von 10 Grad/cm zu messen!

In zwei weiteren Arbeiten[1]) stellt sich Satô die Aufgabe, zu untersuchen, was für eine Brownsche Bewegung ein Teilchen in einem im Sinne der Fermi-Diracschen Statistik entarteten Gase ausführt. Er erhält das verblüffende Resultat, daß die Brownsche Bewegung beim absoluten Nullpunkt nicht verschwindet, sondern endlich bleibt und in seiner Nähe mit dem Quadrat der absoluten Temperatur zunimmt! Es ist einigermaßen zu verwundern, daß dem Autor die Unsinnigkeit dieses Resultates nicht selbst aufgefallen ist. Der absolute Nullpunkt ist ja statistisch als jener Zustand definiert, bei dem es keine „Wärme", d. h. keine *ungeordnete* Molekularbewegung mehr gibt (eine *regelmäßige* Bewegung der kleinsten Teilchen ist aber keineswegs ausgeschlossen). Nun bedeutet eine Brownsche Bewegung, die dem Gesetz gehorcht, daß das Verschiebungsquadrat der Zeit proportional ist, nichts anderes, als das Bestehen vollkommener Unordnung bei den Stößen der Moleküle gegen das Teilchen. Es ist also klar, daß eine solche Gesetzmäßigkeit beim absoluten Nullpunkt unmöglich richtig sein kann und daß daher die Satôschen Ergebnisse hinfällig sind.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, die tatsächlich obwaltenden Verhältnisse noch durch die folgenden Hinweise zu beleuchten. Es ist natürlich ohne weiteres möglich, daß zwei Systeme im thermischen Gleichgewicht stehen, obzwar sie verschiedenen Statistiken gehorchen. So kann ein Elektronengas (z. B. im Inneren eines Metalls) mit einem Molekülgas im thermischen Gleichgewicht stehen und dabei das erste vollkommen entartet, das zweite nicht entartet sein. Auf diesem Umstande beruht es ja, daß man

[1]) M. Satô, ZS. f. Phys. **86**, 667, 1933; **87**, 498, 1934.

überhaupt in der üblichen Weise eine durch Messungen mit einem idealen Gasthermometer definierte absolute Temperatur in die Fermische Verteilungsformel einführen kann. Das Brownsche Teilchen, das sich in einem entarteten Gas befindet, steht mit dem Gas im thermischen Gleichgewicht, ohne daß dabei die für die Bewegung des Teilchens gültige Statistik geändert wird. Da das Teilchen ein makroskopisches System ist, so gilt also für die Brownsche Bewegung selbst bei den von Satô ins Auge gefaßten tiefen Temperaturen die klassische Einsteinsche Formel mit größter Annäherung.

Ein ganz ähnlicher Fall liegt bei der von A. Einstein in einer bekannten Arbeit[1]) untersuchten Brownschen Bewegung eines Teilchens im Strahlungsfelde vor. Hier wird zunächst gezeigt, daß bei Benutzung des Rayleighschen Strahlungsgesetzes und Anwendung der klassischen Gesetze der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie (Strahlungsreibung) für die Brownsche Bewegung des Teilchens die klassische Formel herauskommt, wenn man darin für T die absolute Temperatur der umgebenden Strahlung einsetzt. Verwendet man statt der Rayleighschen Formel (die einem nicht-entarteten Lichtquantengas entspricht) die Planck-sche Strahlungsformel (die einem im Sinne der Bose-Einsteinschen Statistik entarteten Gase entspricht), dann kommt zunächst eine andere Formel für die Brownsche Bewegung heraus. Da jedoch nach den obenstehenden Überlegungen dies Resultat unmöglich richtig sein kann, kommt Einstein zu dem Schluß, daß eben die Wechselwirkungsgesetze zwischen dem Teilchen und der Strahlung nicht die klassischen sein können, und findet weiter, daß die Formel wieder in Ordnung kommt, wenn als Wechselwirkungsgesetze die als „Nadelstrahlung" bekannten eingeführt werden. Ähnliche Überlegungen wurden später von Pauli[2]) angestellt.

Im Hinblick auf die obigen Überlegungen ist es sofort klar, wo der Fehler in den Satôschen Arbeiten steckt. Er nimmt zwar für das Gas eine Fermientartung an, glaubt aber an den klassischen Wechselwirkungsgesetzen, d. h. den Stoßgesetzen der klassischen Mechanik bei den Stößen der Moleküle gegen das Teilchen festhalten zu dürfen, auf denen die Zeilingersche Methode wesentlich aufgebaut ist. Dies ist ganz unzulässig! Würden diese Gesetze gelten, dann könnte eine Quantelung des Gases überhaupt nicht zustande kommen, denn schon Boltzmann hat gezeigt, daß sich in einem Gas, dessen Moleküle diesen Wechselwirkungsgesetzen

[1]) A. Einstein, Phys. ZS. **18**, 121, 1917. — [2]) W. Pauli, ZS. f. Phys. **18**, 272, 1923; **22**, 201, 1924.

gehorchen, stets die nach ihm benannte Verteilung von selbst einstellen muß. Wäre das Teilchen ein Molekül des Gases selbst, dann würde es in der Tat beim absoluten Nullpunkt eine Bewegung ausführen, aber sicherlich keine „unregelmäßige Brownsche" Bewegung, sondern eine vollkommen regelmäßige Bewegung, wenn man so sagen darf, da es ja in einem entarteten Gase eine Bewegung der Teilchen im üblichen Sinne des Wortes nicht gibt.

An seine theoretischen Entwicklungen schließt Satô einige numerische Berechnungen an, aus denen hervorgehen soll, daß der von ihm vermeintlich gefundene Entartungseffekt durch Beobachtung der Brownschen Bewegung in Wasserstoff und Helium bei 10 Atm. Druck und bei Temperaturen zwischen 3 und 6° K bei Helium und zwischen 8 und 21° K bei Wasserstoff verifiziert und zu einer Neubestimmung des Wirkungsquantums verwendet werden könnte. Hierzu ist zunächst, abgesehen von den obenstehenden Ausführungen, zu bemerken, daß nach, wie man wohl sagen kann, gesicherten Resultaten der Quantenmechanik gerade diese beiden Gase nicht der Fermi-, sondern der Bosestatistik gehorchen. Da ferner der Siedepunkt des Wasserstoffs bei 61 mm Hg bei 14° K und bei 728 mm Hg bei 20,2° K liegt, ferner der Siedepunkt des Heliums bei 359 mm Hg bei 3,5° K und bei 1329 mm Hg bei 4,9° K würde es den Experimentator außerordentlich interessieren, von Herrn Satô zu erfahren, wie er in den besagten Gasen bei den angegebenen Temperaturen einen Druck von 10 Atm. hervorbringen soll!

In seiner letzten Arbeit[1]), die sich allerdings nicht mit der Brownschen Bewegung, aber mit der Gastheorie befaßt, glaubt Satô den Beweis geführt zu haben, daß auch in einem Fermigas zwischen der Entropie S und der Boltzmannschen H-Funktion der bekannte Zusammenhang: $S = -k \cdot H$ besteht. Nun ist die Boltzmannsche H-Funktion bekanntlich eine mit den Zusammenstößen der Gasmoleküle verknüpfte Größe, die, wie Boltzmann bewiesen hat, im Scharmittel über viele gleichartige Gasmodelle bei jedem Stoß nur abnehmen, aber nicht zunehmen kann. Um ihr Analogon für ein Fermigas zu erhalten, muß man von den quantenmechanischen Wechselwirkungsgesetzen ausgehen und versuchen, den Boltzmannschen Gedankengang diesen veränderten Verhältnissen anzupassen. Dies wird jedoch in der Satôschen Arbeit keineswegs durchgeführt. Die Formel, von der Satô ausgeht, und die er als Definition der H-Funktion im Fermigas ansieht, ist in Wirklichkeit nichts anderes, als die statistische Entropie-

[1]) M. Satô, ZS. f. Phys. **87**, 498, 1934.

definition für den Fall, daß man die Zellstruktur des Phasenraumes als so fein ansehen kann, daß man die Zustandssumme durch ein Zustandsintegral ersetzen kann[1]). Die Formel gilt für jede beliebige Statistik, wenn man darin das dieser Statistik entsprechende Verteilungsgesetz einführt. Es ist daher durchaus nicht zu verwundern, wenn zum Schluß der Rechnung für die Entropie des Fermigases genau die gleiche Formel herauskommt, die Fermi und Sommerfeld bereits früher gefunden hatten, da auch sie von der statistischen Entropiedefinition ausgehen. Dies Resultat hätte man ohne jede Rechnung sofort als selbstverständlich angeben können! Mit der Boltzmannschen *H*-Funktion haben die Satôschen Rechnungen jedenfalls nichts zu tun.

Prag, Januar 1934.

[1]) Vgl. auch den Artikel „Prinzipien der Statistik" des Verfassers im Handb. d. Phys. IV, 1929.

Über neuere Verfahren zur Erzeugung tiefer Temperaturen. Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von Herrn Justi.

Von **Franz Simon** in Oxford.

(Eingegangen am 20. Januar 1934.)

In dieser Zeitschrift berichtete kürzlich Herr Justi[1]) über seine Erfahrungen mit dem Desorptionsverfahren[2]) und einige daran anschließende Überlegungen. Mit dieser Arbeit muß ich mich hier kurz befassen, insbesondere, da durch eine Bemerkung in ihr der Eindruck entstehen könnte, daß mir ihr Inhalt vorher mitgeteilt worden war.

Ich werde im folgenden einige der wesentlichsten Punkte berichtigen und beginne mit einer persönlichen Bemerkung Herrn Justis: „Herr Prof. Simon war so freundlich, mir zu bestätigen, daß er selbst nie Wasserstoffdesorptionsversuche ausgeführt hat." Nun weiß Herr Justi andererseits, daß wir über derartige Versuche berichtet haben[3]), er schreibt ja sogar, daß nun also die Angaben verschiedener Autoren, die auf unseren Wasserstoffdesorptionsversuchen beruhen, durchweg irrtümlich seien. Klar ausgesprochen heißt dies, ich hätte Herrn Justi freundlicherweise bestätigt, daß Versuche, über die wir berichtet haben, überhaupt nicht ausgeführt worden sind. Am erstaunlichsten an dieser Behauptung scheint mir, daß ihre Absurdität Herrn Justi offenbar nicht zum Bewußtsein gekommen ist. Ich zweifle nämlich nicht daran, daß er anderenfalls versucht hätte, sich von der Richtigkeit dessen, was er gehört[4]) zu haben glaubte, zu überzeugen. Reichliche Gelegenheit dazu war ja in den vielen Jahren vorhanden.

Nun zu den sachlichen Punkten: Herr Justi gelangt bei der Wasserstoffdesorption nur gerade bis an die kritische Temperatur des Wasserstoffs,

[1]) E. Justi, ZS. f. Phys. **87**, 273, 1934. — [2]) I. F. Simon, Phys. ZS. **27**, 790, 1926; II. F. Simon, ZS. f. d. ges. Kälteindustr. **34**, 217, 1927; III. K. Mendelssohn, ZS. f. Phys. **73**, 482, 1931. — [3]) Zunächst einmal ist in I. S. 792 angegeben, daß die Überbrückung der Lücke Stickstoff—Wasserstoff in einer Stufe gelingt. Daß man, um diese Angabe machen zu können, Wasserstoffdesorptionsversuche ausgeführt haben muß, liegt auf der Hånd. Dann ist in II. S. 219—220 ausdrücklich ausgeführt, daß gemeinsam mit den Herren Dr. Glatzel und Dr. Schweitzer Wasserstoffdesorptionsversuche an über 20 Proben verschiedener Sorbentien gemacht wurden. — [4]) Wir haben uns zwar von Anfang an im wesentlichen mit der Heliumverflüssigung beschäftigt, hatten aber angegeben, daß wir uns auch der Wasserstoffverflüssigung zuwenden werden, nachdem wir uns durch Wasserstoffdesorptionsversuche von ihrer Durchführbarkeit überzeugt hatten. Die Wasserstoffverflüssigung haben wir dann aber nicht weiter verfolgt, da uns Untersuchungen in dem wichtigeren und interessanteren Heliumgebiet in Anspruch nahmen. Dies letztere war es, was ich Herrn Justi vor Jahren einmal mitgeteilt — nicht „bestätigt" — habe.

bei dem viel einfacher liegenden Falle der Heliumdesorption sogar nur bis etwa 7°[1]). Schuld ist seiner Meinung nach das Desorptionsverfahren, mit dem man diese Gase überhaupt nicht verflüssigen könne.

Dazu muß Herr Justi allerdings zweierlei annehmen: a) Wir wären bei unserem ersten Versuch (I.) (Anfangsdruck 1,3 Atm.) gar nicht bis unter 4° gelangt, wie wir es angegeben haben, sondern auch nur bis etwa 7°, hätten also die kritische Temperatur des Heliums (5,2°) gar nicht unterschritten. b) In den eigentlichen Versuchen (Doktordissertation Mendelssohn, III.) hätten wir zwar Helium verflüssigt[2]), aber nur weil der Druck auf 10 Atm. erhöht wurde. Dann träten infolge der Entspannung des Gases allein schon sehr starke Kühleffekte auf, die bei weitem die „Desorptionskälte" übertreffen, die dann gar keine oder nur eine ganz untergeordnete Rolle spielt.

Zu a) ist zu bemerken, daß Herr Justi zur Rechtfertigung des Mißerfolgs seiner unter den ungefähr gleichen Bedingungen begonnenen Versuche uns unter anderem zumuten muß, einen Wasserstoffdampfdruck von einigen hundertsteln Millimetern nicht von einem solchen „kleiner als 10^{-5} mm" unterscheiden gekonnt zu haben. Daß Herr Justi besonders ungünstig gearbeitet haben muß, geht auch aus den in der Anmerkung erwähnten Versuchen von Herrn de Haas hervor[3]). Ich vermute, daß Herr Justi die Kohle totgebrannt hat.

---

[1]) In einem Versuch mit ganz besonderen Maßnahmen — Kühlung der 5 cm weiten Absaugrohre zur Verminderung der Gasreibung, Abpumpen mit Gaede-Keesom-Pumpe — werden von Herrn Justi etwa 6° erreicht. — [2]) Bei diesen Versuchen wurde immer nur so viel Helium verflüssigt, wie zur Abkühlung der zu untersuchenden Substanz auf 1,6° notwendig war. Die nach Erreichung der Heliumtemperaturen zur Aufnahme des Wärmeflusses von außen noch benötigten Kältemengen — und dies ist der überwiegende Teil der beim ganzen Versuch überhaupt erforderlichen — wurden auch durch die Desorption gedeckt. Die beladene Kohle gestattete ein etwa 6 Stunden langes Verbleiben unter der kritischen Temperatur des Heliums. Wir untersuchten in diesen Arbeiten die spezifische Wärme einer Reihe von Substanzen von 2° aufwärts. [ZS. f. phys. Chem. (B) **15**, 121, 1931 und (B) **19**, 291, 1932.] — [3]) Wie mir Herr de Haas freundlicherweise mitteilt, hat er einmal in Leiden mit einer einfachen Glasapparatur einen Handversuch ausgeführt. Dabei wurde, wie er ausdrücklich betont, weder die Einstrahlung abgeschirmt, noch die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts abgewartet. Um nicht die Kohle sorgfältig vorbehandeln zu müssen, hat er gleich einen zweistufigen Apparat gebaut. Wir können daher nur seine erste Stufe mit Herrn Justis Versuchen vergleichen. Ausgangstemperatur 13°, Ausgangsdruck 65 cm Hg, also wie bei Herrn Justi. Die erste Stufe wurde nur mit einer Ölpumpe auf etwa 0,7 mm abgepumpt, dabei fiel die Temperatur schon unter die Sprungtemperatur des Bleis (eine genauere Temperaturmessung fand in der ersten Stufe nicht statt). Herr de Haas gelangt also durch Abpumpen auf 0,7 mm zu einer Temperatur, die Herr Justi erst bei wesentlich kleineren Drucken erreicht, und zieht hierbei außerdem noch die voll-

Zu Punkt b) ist zunächst zu berichtigen, daß wir gar nicht 10 Atm. benutzt haben, wie Herr Justi angibt, sondern 5 Atm. (III. S. 490). (Dies war übrigens auch nur der Normaldruck, in Mendelssohns Versuchsprotokollen finde ich z. B. eine Meßreihe, bei der infolge Heliummangels mit 2,46 Atm. begonnen wurde.)

Daß schon beim einfachen Abblasenlassen eines Gases aus einem Behälter in diesem Temperaturerniedrigungen auftreten, die im Gebiet tiefer Temperaturen merkliche Beträge annehmen können, ist aus unseren Versuchen über ein neues Verfahren[1]) zur Heliumverflüssigung[2]) bekannt (ich will dieses Verfahren für das folgende kurz Expansionsverfahren nennen). Diese Abkühlung ist nicht vermeidbar, sie spielt auch bei der Temperatursenkung durch Erniedrigen des Druckes über einer siedenden Flüssigkeit eine entsprechende Rolle. Für den Anteil dieser Kältemenge bei den hier in Frage stehenden, relativ kleinen Drucken, wäre Herr Justi bei einer sachgemäßen Rechnung aber zu ganz anderen Ergebnissen gelangt. Bei einer solchen Rechnung hat man zu unterscheiden zwischen den für die Abkühlung des Systems notwendigen und den bei der erreichten Temperatur dann noch zur Verfügung stehenden Kältemengen. Für die Abkühlung werden in unserem Falle im ganzen etwa 40 cal. benötigt, von denen bei 5 Atm. Ausgangsdruck maximal etwa ein Viertel von der „Expansionskälte" gedeckt wird.

Diese unvermeidbare Mithilfe der Entspannung ist für das Gelingen des Versuchs aber durchaus nicht notwendig. Dies geht nicht nur aus den erwähnten Versuchen bei kleineren Drucken hervor, sondern auch aus der Größe des zweiten, wichtigsten Teiles der Kälteleistung. Im Verlauf der eigentlichen an die Abkühlung anschließenden Versuche liefert die Desorption nämlich noch etwa 140 cal nutzbare Kälte[3]) unterhalb der kritischen Temperatur des Heliums (ganz abgesehen von den beim Desorptionsverfahren noch bei höheren Temperaturen verfügbaren weit größeren Kältemengen). Würde man den Apparat ohne Kohle von 5 Atm. aus nur mit Expansion betreiben, dann würden selbst bei völliger Vernachlässigung der zur Abkühlung des eigentlichen Apparats notwendigen

beladene zweite Stufe, die ein Viertel der Kohlemenge der ersten enthält, mit herunter. — In der zweiten Stufe gelangt Herr de Haas durch Abpumpen auf $2 \cdot 10^{-2}$ mm bis zu 2,32°. Ich erwähne dies nur wegen der Betrachtungen Herrn Justis über die prinzipielle Möglichkeit der Verwendung mehrerer Stufen, auf die ich nicht weiter eingehen will. — [1]) F. Simon, ZS. f. d. ges. Kälteindustr. **39**, 89, 1932; F. Simon, Phys. ZS. **34**, 232, 1933; F. Simon u. J. E. Ahlberg, ZS. f. Phys. **81**, 816, 1933. — [2]) Übrigens läßt sich auch Wasserstoff mit dem Expansionsverfahren verflüssigen, ich werde darüber im kurzen berichten. — [3]) Diese Kältemenge wird im wesentlichen für die Aufnahme des von außen kommenden Wärmeflusses verwendet. Siehe Anm. 2, S. 816.

Kältemengen höchstens einige wenige Kalorien [1]) als Nutzleistung zur Verfügung stehen.

Die „Expansionskälte" spielt also im Gegensatz zu Herrn Justis Behauptung nur eine recht kleine und durchaus keine notwendige Rolle. Wir sind bis zu Drucken von 5 Atm. gegangen, nicht, weil wir sonst Helium nicht hätten verflüssigen können, sondern weil diese apparativ noch leicht zu beherrschende Drucksteigerung eine nicht unbeträchtliche Vermehrung der Desorptionsleistung gestattet [2]).

Die Schlußbemerkung Herrn Justis, ohne das Linde-Verfahren sei eine Verflüssigung schwer kondensierbarer Gase bisher niemals gelungen, zeigt, daß seiner Meinung nach das Expansionsverfahren, auf das er ja unsere Heliumverflüssigung mit dem Desorptionsverfahren zurückzuführen sucht, eigentlich ein Linde-Verfahren sei. Ein Eingehen auf diesen elementaren Irrtum entbehrt sicher des allgemeinen Interesses.

Die oben behandelten Punkte dürften zur Genüge die völlige Abwegigkeit der Betrachtungen erkennen lassen, die Herr Justi im Anschluß und zur Rechtfertigung seiner wenig erfolgreichen Versuche der Öffentlichkeit vorgelegt hat.

---

[1]) Genaue Zahlen kann man infolge der in diesem Gebiet nur mangelhaft bekannten Daten nicht angeben. Aber selbst wenn ein Viertel des nicht adsorbierten Gases sich bei der Expansion verflüssigen würde — in Wirklichkeit kommt bestenfalls ein kleiner Bruchteil davon in Frage —, hätte man nur 5 cal zur Verfügung. — [2]) Die wesentlichen Vorteile des Desorptionsverfahrens sind die folgenden: 1. Man kommt mit kleinen Drucken aus. 2. Es wird nur wenig Gas benötigt. Dies rührt von der sehr großen Adsorptionswärme her, die im Falle des Heliums die Verdampfungswärme um mindestens eine Zehnerpotenz übertrifft. (Nach der Euckenschen Regel ist hier dieses Verhältnis etwa 50, Messungen liegen nicht vor.) 3. Die Möglichkeit des Einstellens von konstanten Temperaturen in Zwischengebieten, bedingt durch die Existenz eines Adsorptionsgleichgewichtsdrucks bei allen Temperaturen. Dieser Druck hängt zwar von der Beladung ab, bei den großen Desorptionskälteleistungen ändert sich aber die Beladung und damit der Druck nur langsam. — Als nach der Freigabe des amerikanischen Heliums der früher infolge des Preises sehr wesentliche Punkt 2 nicht mehr ins Gewicht fiel und in gewissem Sinne — wegen der Lieferung des Gases in Hochdruckflaschen — Punkt 1 auch nicht, betonten wir, daß nun das Hauptverwendungsgebiet des Desorptionsverfahrens die Einstellung der Zwischentemperaturen sei (III. S. 500). Dies gilt heute in wesentlich verstärktem Maße, da wir im Expansionsverfahren ein noch beträchtlich einfacheres Mittel zur Heliumverflüssigung (und auch Wasserstoffverflüssigung) in Händen haben. — Ich möchte aber bemerken, daß das Desorptionsverfahren auch heute noch — abgesehen von seiner Benutzung in Zwischentemperaturgebieten — in manchen Fällen Vorteile bietet. So gestattet es beispielsweise einfache Demonstrationsversuche, bei denen Punkt 1 und 2 eine Rolle spielen kann. Dann ist auch oft die Verwendung einer Glasapparatur Bedingung, z. B. bei manchen elektrischen und magnetischen Messungen, und hierfür eignet sich bei kleineren Anlagen infolge Punkt 1 nur das Desorptionsverfahren.

Autorenregister.

Akulov, N. Zur Theorie der Hall-, Nernst-, Ettingshausen- und Righi-Leduc-Effekte. S. 768.

Alam, Md. Sharf. Das Auftreten eines negativen Minimums in der Widerstands-Hysteresis-Schleife des Nickels in longitudinalen magnetischen Feldern. S. 255.

Asbach, H. R. s. Bachem, Ch.

— s. Hiedemann, E.

Bachem, Ch. Die Sichtbarmachung fortschreitender Ultraschallwellen in Flüssigkeiten mittels eines Hochfrequenzstroboskops und eine neue Methode zur Bestimmung der Ultraschallgeschwindigkeit in Flüssigkeiten. S. 738.

— Hiedemann, E. und Asbach, H. R. Die Sichtbarmachung stehender Ultraschallwellen in Flüssigkeiten und eine neue Methode zur Bestimmung der Ultraschallgeschwindigkeit. S. 734.

Barth, G. Über ein neuartiges Röhrengalvanometer. S. 399.

Becker, R. Über die Magnetostriktion von ferromagnetischen Ellipsoiden. I. Theorie. S. 547.

Beutler, H. Über Absorptionsspektren aus der Anregung innerer Elektronen. III. Das Cadmiumspektrum zwischen 1100 und 600 Å aus der Anregung der $(4\,d)^{10}$-Schale (Cd I^b). S. 19.

— und Guggenheimer, K. Über Absorptionsspektren aus der Anregung innerer Elektronen. IV. Das Zn-Spektrum zwischen 1150 und 700 Å aus der Anregung der $(3\,d)^{10}$-Schale (Zn I^b). Anhang: Vergleich der Terme und ihrer Werte in Hg I^b, Cd I^b und Zn I^b. S. 176.

— — Über Absorptionsspektren aus der Anregung innerer Elektronen. V. Das Dublett im Kalium-Dampf bei 660 Å aus der Anregung der $(3\,p)^6$-Schale. (K I^b-Resonanz-Linien.) S. 188.

Bomke, Hans s. Rother, Franz.

Bouma, P. J. s. Kast, W.

Braunbek, W. Die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in einem Supraleiter. S. 470.

Broili, H. und Kiessig, H. Das photographische Schwärzungsgesetz bei ultraweicher Röntgenstrahlung. S. 425.

Büssem, Wilhelm und Groß, Friedrich. Über die Struktur und den Gasgehalt von Nickelschichten, die durch kathodische Zerstäubung hergestellt sind. S. 778.

Burger, H. C. und Cittert, P. H. van. Bemerkung zu der Arbeit von L. Farkas und S. Levy: „Messung der Intensitätsverteilung und Breite von prädissoziierenden Linien des Al H-Moleküls". S. 545.

Carlsson Ingelstam, Erik. Quadrupolübergänge und andere neue schwache Linien in den K-Spektren der Elemente 48 Cd und 50 Sn. III. S. 283

Cittert, P. H. van s. Burger, H. C.

Datta, A. C. s. Ghosh, P. N.

Davidson, P. M. Bemerkungen zur Quantenmechanik des anharmonischen Oscillators. S. 364.
Döpel, R. Über die Lichterregung im Wasserstoff-Kanalstrahl. S. 356.
Dohna, R. Gräfin zu. Untersuchungen im Schumann-Gebiet. III. Über die Spektren von Eisen, Kobalt und Nickel im Wellenlängenbereich 2000 bis 1670 Å. S. 616.
Edlén, Bengt und Söderqvist, Jonas. Neue Berechnung des Termsystems von Si IV. S. 217.
Emmens, H. s. Geel, W. Ch. van.
Flügge, S. s. Madelung, E.
Franck, Siegfried. Funkenentladungen in Luft-Staubgemischen. S. 323.
Fredenhagen, Karl. Über das Zustandekommen des osmotischen Druckes und seine theoretische Berechnung. S. 62.
Fucks, W. Gasentladung mit Diffusion und Querkraft. Mindestquerschnitt und Mindeststromstärke der Entladung. S. 139.
Füchtbauer, Chr. und Gössler, F. Verschiebung und unsymmetrische Verbreiterung von Absorptionslinien durch Fremdgase. S. 89.
Fürth, Reinhold. Bemerkungen zu einigen Arbeiten von M. Satô über die Brownsche Bewegung in Gasen. S. 810.
Geel, W. Ch. van und Emmens, H. Über die Gleichrichterwirkung. S. 220.
Gemant, A. Zur Theorie der Schallisolation von Wänden. S. 700.
Gerlach, Walther. Bemerkung zu dem „bunten Wasserstoff" der Herren A. Güntherschulze u. Hans Betz. S. 409.
Ghosh, P. N. und Datta, A. C. Das Bandenspektrum des Phosphornidrids. S. 500.
Glaser, Walter und Sitte, Kurt. Elementare Unschärfen, Grenze des periodischen Systems und Massenverhältnis von Elektron und Proton. S. 674.
Gössler, F. s. Füchtbauer, Chr.
Gombás, Paul. Über die diamagnetische Suszeptibilität der Atome. S. 57.
Groß, Friedrich s. Büssem, Wilhelm.
Guggenheimer, K. s. Beutler, H.
Guntsch, Arnold. Über das Bandenspektrum des Magnesiumhydrids. S. 312.
Heiting, Th. Untersuchungen über die durch harte γ-Strahlung hervorgerufene Sekundärstrahlung. S. 127.
Hellmann, R. Über die Verbreiterung der positiven Raumsäule. S. 277.
Herrmann, Aloys. Das Verhalten des Duantenelektrometers gegenüber Wechselspannungen. S. 718.
Hertlein, H. F. Über den Ramaneffekt in Nitrobenzol. S. 744.
Hiedemann, E. s. Bachem, Ch.
— und Asbach, H. R. Einige optische Versuche über die Reflexion von Ultraschallwellen. S. 442.
Hilsch, R. und Pohl, R. W. Zur Elektronenleitung in Alkalihalogenidkristallen. 1. Teil. Stationäre Ströme. S. 78.
Hochberg, J. s. Petrikaln, A.
Honigmann, E. J. M. Spezifische Wärmen des realen Gases. S. 659.
Jaffé, George. Zur Theorie des Wasserstoffmolekülions. S. 535.
Jagersberger, A. Zur Elektrizitätsleitung in dünnen Metallschichten. S. 513.
Jehle, Herbert. Zur allgemeinen relativistischen Quantenmechanik. I. Geodätische Linie und Quantenmechanik. S. 370.
Jordan, P. Über die Multiplikation quantenmechanischer Größen. II. S. 505.
Justi, E. Über neuere Verfahren zur Erzeugung tiefer Temperaturen. S. 273.
Kast, W. und Bouma, P. J. Anisotrope Flüssigkeiten („Flüssige Kristalle") im elektrischen Felde. III. (Messungen des dielektrischen Verlustes von kr. fl. p-Azoxyanisol.) S. 753.
— und Ornstein, L. S. Registrierungen der Lichtdurchlässigkeit der anisotropen Schmelze des p-Azoxyanisols im Magnetfeld. (Ein Beitrag zur Schwarmtheorie der „Flüssigen Kristalle".) S. 763.
Katz, Helmut. Magnetische Untersuchungen an organischen Radikalen. S. 238.

Kiessig, H. s. Broili, H.
Klarmann, H. Die künstliche Umwandlung des Magnesiums durch Polonium-α-Teilchen. S. 411.
Klimmeck, Arthur. Berichtigung. S. 410.
Kopfermann, Hans und Rindal, Eva. Über die Kernmomente des Xenons. S. 460.
Kornetzki, Max. Über die Magnetostriktion von ferromagnetischen Ellipsoiden. II. Messungen an Eisen und Kobalt. S. 560.
Kretschmann, Erich. Beitrag zur Kritik der Blochschen Theorie der Elektrizitätsleitung. S. 518.
Kulp, M. Zur Deutung der Verbreiterungseffekte an Spektrallinien durch Fremdgaszusatz. S. 245.
Landwehr, R. Gitter als Hilfsmittel der photographischen Spektralphotometrie. S. 447.
Ludloff, H. und Reymann, G. Über die Energieverteilung eines Flächengitters, dessen Atome einen Elektronen-Bahnimpuls besitzen. S. 154.
Madelung, E. Operatoren und Mittelwertsbildungen in der Wellenmechanik. S 361.
— und Flügge, S. Eine neue Deutung der Wellenmechanik. S. 432.
Magnusson, T. s. Siegbahn, Manne.
Meissner, W. und Westerhoff, H. Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. XXIII. Supraleitfähigkeit von Vanadium. S. 206.
Meitner, L. und Philipp, K. Weitere Versuche mit Neutronen. S. 484.
Messerschmidt, W. Über Schwankungsmessungen der Ultrastrahlung. III. S. 800.
Michel, G. Wechselspannungsmessungen mit dem Duantenelektrometer. S. 706.
Miescher, E. und Wehrli, M. Bemerkung zur Arbeit von A. Petrikaln und J. Hochberg: Die Molekularspektra einiger Indium- und Gallium-Halogenide. S. 310.
Mrozowski, S. Über die Struktur des Bandenspektrums des Quecksilberdampfes. S. 340.
Myer, J. Leland. Sondenmessungen am Lichtbogen in Luft bei atmosphärischem Druck. S. 1.
Ornstein, L. S. s. Kast, W.
Orowan, E. Die Dämpfungsfähigkeit von Glimmer als empfindliche Eigenschaft. S. 749.
Petrikaln, A. und Hochberg, J. Antwort auf die Bemerkung von E. Miescher und M. Wehrli zur Arbeit: Die Molekularspektra einiger Indium- und Gallium-Halogenide. S. 311.
Philipp, K. s. Meitner, L.
Pohl, R. W. s. Hilsch, R.
Prileżaev, S. Zur Bestimmung der Planckschen Konstante aus Geschwindigkeitsmessungen an Photoelektronen. S. 28.
Rasmussen, Ebbe. Das Bogenspektrum des Radiums. S. 607.
Rathenau, Gert. Untersuchung am Absorptionsspektrum von Wasserdampf und Kohlendioxyd im Gebiet unter 2000 Å. S. 32.
Recknagel, A. Berechnung der Elektronenterme der Stickstoffmolekel. S. 375.
Reymann, G. s. Ludloff, H.
Richter, E.-F. Berichtigung. S. 686.
Rindal, Eva s. Kopfermann, Hans.
Roth, Albert. Ultrarote Absorption von organischen Substanzen. III. S. 192.
Rother, Franz und Bomke, Hans. Zur Frage der Bestimmung der äußeren Austrittsarbeit W_a. S. 806.
Ruska, E. Über Fortschritte im Bau und in der Leistung des magnetischen Elektronenmikroskops. S. 580.
Satô, Mizuho. Zusammenhang zwischen der H-Funktion und der Entropie nach der Fermischen Statistik. S. 498.
— Über die gequantelte Brownsche Bewegung. S. 669.
Sexl, Theodor. Zur Theorie der Atomzertrümmerung. S. 105.
Siegbahn, Manne und Magnusson, T. Zur Spektroskopie der ultraweichen Röntgenstrahlung. II. S. 291.
Simon, Franz. Über neuere Verfahren zur Erzeugung tiefer Temperaturen.

Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von Herrn Justi. S. 815.
Sitte, Kurt s. Glaser, Walter.
Smakula, Alexander. Über die Solarisation der photographischen Platten. S. 231.
Söderqvist, Jonas s. Edlén, Bengt.
Sommermeyer, K. Über Sondenmessungen in der positiven Edelgassäule. S. 741.
Stierstadt, O. Kristallstruktur und elektrische Eigenschaften. IV. Die Leitfähigkeitsflächen des Wismutkristalls (1. Teil). S. 687.
Teichmann, Horst. Bemerkungen zu Einwänden gegen meine Theorie des Kristallphotoeffektes. S. 264.
Tolansky, S. Feinstruktur im Spektrum von Arsen II. S. 210.
Tschetwerikowa, M. M. Die Glimmentladung und ihr Übergang in Bogenentladung im Quecksilber-Hochspannungsgleichrichter. S. 258.
Vermes, N. Über die Verstärkung von kleinen Wechselspannungen durch Elektronenröhren. S. 647.
Walling, Ernst. Überprüfung der Halbwertszeit von Ra D. S. 603.
Wang, Kan Chang. Über die β-Spektren von Th B + C + C''. S. 633.
Wehrli, M. s. Miescher, E.
Wentzel, Gregor. Über die Eigenkräfte der Elementarteilchen. III. S. 726.
Westerhoff, H. s. Meissner, W.
Zirkler, Johannes. Über die Verteilung des radio-aktiven Thalliumisotopes Th C'' in Thalliumsalzlösungen. S. 410.